ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



178. BAND HEFT 4 MÄRZ 1937

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Fritz Eisenlohr und *Alfons Metzner*, Die Dipolmomente der Chalkone und β-Äthoxychalkone. (Eingegangen am 20. 1. 37.)

Fritz Eisenlohr und *Alfons Metzner*, Über die cis-Zimtsäuren. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 1. 37.)

Kurt Wickert, Allgemeine Betrachtungen über Lösungsmittel, Säuren, Basen und Salze. (Eingegangen am 27. 1. 37.)

St. v. Náray-Szabó, Adsorption und Überspannung. (Eingegangen am 19. 1. 37.)

P. Harteck und *E. Roeder*, Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 1. 37.)

A. Thiel, Zur Frage nach einer „anschaulichen" Deutung der Osmose und des osmotischen Druckes. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 2. 37.)

A. L. Th. Moesveld, Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie. (Eingegangen am 3. 2. 37.)

Der Mechanismus der Reaktion von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. III[1]).

Bildungsgeschwindigkeit von Nitrosylchlorid.

Von

Walther Krauß und **Mario Saracini.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 36.)

In einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur wurde die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrosylchlorids zwischen 273·2° und 463° ermittelt. Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren, daß die Reaktion trimolekular ist. Im Gegensatz zu TRAUTZ und Mitarbeitern wurde auch bei extremen Konzentrationsverhältnissen in einem weiten Bereich kein Abweichen von der Trimolekularität gefunden. Die gegenteiligen Beobachtungen insbesondere von TRAUTZ und SCHLUETER sind darauf zurückzuführen, daß sie in einem Gebiet liegen, wo Fehler ihrer an sich nur mäßig genauen Anordnung sich stark bemerkbar machen. Der Temperaturquotient k_{t+10}/k_t ist klein (~ 1, 2).

Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Chlor war schon mehrfach Gegenstand kinetischer Untersuchungen. TRAUTZ und Mitarbeiter[2]), sowie KISS[3]) fanden, daß sie im wesentlichen trimolekular darzustellen ist. Im gleichen Sinne wurde von WADDINGTON und TOLMAN[4]) unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtskonstanten von DIXON[5]) aus Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des Nitrosylchlorids die Bildungsgeschwindigkeit zwischen 150° und 250° C berechnet.

Nach den Beobachtungen von TRAUTZ ist die Reaktion indessen nicht exakt trimolekular, vielmehr treten bei extremen Konzentrationsverhältnissen Abweichungen auf, in dem Sinne, daß bei NO-Überschuß die Konstanten fallen, bei Cl_2-Überschuß steigen, und er deutet das in folgendem Sinne:

---

[1]) Hierzu I: BODENSTEIN, M., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 294. II: KRAUSS, W., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 295. [2]) TRAUTZ, Z. anorg. allg. Chem. **88** (1914) 285. TRAUTZ und WACHENHEIM, Z. anorg. allg. Chem. **97** (1918) 241. TRAUTZ und HENGLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **116** (1920) 237. TRAUTZ und SCHLUETER, Z. anorg. allg. Chem. **136** (1924) 1. [3]) KISS, Diss., Budapest 1913. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 112, 665; **43** (1924) 68. [4]) WADDINGTON und TOLMAN, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 689. [5]) DIXON, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 676.

Die Reaktion ist in Wahrheit eine Folge von

$$NO + Cl_2 = NOCl_2. \quad (1)$$

$$NOCl_2 + NO = 2\,NOCl. \quad (2)$$

Umsetzung (1) ist ein Gleichgewicht, das unter normalen Bedingungen, insbesondere bei Überschüssen von Chlor, dauernd eingestellt ist, dessen Einstellung dem Verbrauch von $NOCl_2$ durch (2) aber etwas nachhinkt, sobald ein großer NO-Überschuß die Umsetzung (2) sehr geschwind macht.

Die den Beobachtungen zugrunde liegenden Versuche sind indessen wenig zuverlässig: Fetthähne, Manometer von Quecksilber oder Bromnaphthalin und vorgelegte Stickstoffpuffer beengten die Möglichkeit der Messungen, so daß z. B. in den maßgebenden Versuchen von Trautz und Schlueter diese erst begannen, nachdem die Reaktion fast abgelaufen war. Auf diese Versuche soll später noch einmal eingegangen werden.

Versuchsanordnung.

Wir haben mit Glasventilen und Quarzmanometer gearbeitet, so daß die genannten Schwierigkeiten entfielen. Die Kompensationsdrucke wurden am Bromnaphthalinmanometer abgelesen, die mitgeteilten Drucke sind daher mm Bromnaphthalin bei 15°.

Als Temperaturbad für das Reaktionsgefäß (etwa 1000 cm³) diente ein Wasser- oder Ölthermostat, dessen Temperatur bis 100° C auf ±0·1°, bis 200° C auf ±0·2° konstant gehalten werden konnte. An das Reaktionsgefäß waren durch Glasventile (Kapillarseite nach dem Reaktionsgefäß) die Pumpe und die Vorratsgefäße für Stickoxyd und Chlor angeschlossen. Das letztere war in den Thermostaten mit eingebaut, um größere Temperaturdifferenzen beim Einströmen möglichst zu vermeiden. Die Durchmischung der Gase im Reaktionsgefäß bewirkte eine Glaskugel, die magnetisch bewegt werden konnte.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde nun der Anfangsdruck des Stickoxyds am Quarzmanometer des Reaktionsgefäßes abgelesen, während der des Chlors aus der überströmten Gasmenge — aus Volumen des Vorratsgefäßes und dem an einem Schwefelsäuremanometer abgelesenen Druck vor und nach dem Überströmen — und dem Volumen des Reaktionsgefäßes bestimmt wurde.

Da indessen diese Reaktion wesentlich langsamer verläuft, als die Bildung von Nitrosylbromid, konnte bei den späteren Messungen die Ermittlung der Anfangsdrucke mit genügender Genauigkeit durch Extrapolation des Gesamtdruckes auf die Zeit Null bestimmt werden.

nachdem vorher der Anfangsdruck des zuerst eingelassenen Gases (Stickoxyd) gemessen war. Hier wurde nur noch zur Kontrolle in einigen Versuchen bei Zimmertemperatur die Menge des in das Reaktionsgefäß übergeströmten Cl_2 durch Differenzdruckmessungen am Vorratsgefäß mittels Quarzmanometers bestimmt. Da die Ergebnisse beider Methoden Übereinstimmung zeigten, konnte bei den weiteren Versuchen die Bestimmung der Anfangsdrucke auf das erste Verfahren beschränkt werden. Nur bei der höchsten Temperatur war dies nicht mehr ganz zuverlässig. Hier war aber eine Berechnung der Anfangsdrucke aus den Gleichgewichtskonstanten und dem am Schluß der Reaktion sich einstellenden Gesamtdruck möglich, da der Anfangsdruck des NO bekannt war. Diese Methode führte praktisch zu übereinstimmenden Ergebnissen[1]).

Das Chlor war, wie üblich, durch mehrfaches Destillieren gereinigt. Das Stickoxyd wurde in der gleichen Weise, wie in der Arbeit II[2]) angegeben, hergestellt.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsmethodik ergibt sich aus dem Vorangehenden. Die Berechnung erfolgt nach der nichtintegrierten Form der Reaktionsgleichung dritter Ordnung von Punkt zu Punkt. Es gilt:

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = k_3 \cdot (P_{NO}^2 \cdot P_{Cl_2} - K \cdot P_{NOCl}^2).$$

Hierin ist k_3 die Konstante dritter Ordnung, ΔP die zur Zeitdifferenz Δt gehörende Druckänderung, P_{NO} der jeweilige halbe mittlere NO-Druck, P_{Cl_2} der entsprechende Chlordruck, K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und P_{NOCl} der Nitrosylchloriddruck. Die Einheit für die Stickoxyd- oder Nitrosylchloriddrucke ist $2\,NO$ bzw. $2\,NOCl$. Die Begründung für die Wahl dieser Einheit ist in der Arbeit II gegeben. In unsere Gleichung ist also die Hälfte der gemessenen Drucke einzusetzen. Die Gleichgewichtskonstante wurde nach der von Dixon angegebenen Formel berechnet, die für mm Bromnaphthalin als Einheit die Gestalt hat:

$$\log K_p = -3860/T + 3{\cdot}348 \log T - 0{\cdot}002437\,T + 2{\cdot}017.$$

In den folgenden Tabellen 1 bis 5 ist für jede Temperatur ein Versuchsbeispiel angegeben, bei dem die Ausgangskonzentrationen nicht zu sehr verschieden sind, die mit stark wechselnden Konzentrationen sollen später gebracht werden. Am Kopf von jedem Versuch sind

[1]) Vgl. z. B. Fußnote zu Tabelle 5. [2]) Loc. cit.

die Temperaturen, die Ausgangsdrucke, sowie die Gleichgewichtskonstante, soweit die benutzt wurde, angegeben. In diesen Tabellen sind die benutzten Einheiten durchweg mm Bromnaphthalin.

Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung aller Versuche. Die darin aufgeführten Werte haben folgende Bedeutung: Spalte 1 Versuchsnummer, Spalte 2 absolute Temperatur, Spalte 3 und 4 Anfangsdrucke des NO bzw. Cl_2, Spalte 5 und 6 mittlerer Druck des NO bzw. Cl_2, für den die letzte Konstante berechnet ist [diese Drucke in mm Bromnaphthalin[1])], Spalte 7 Konstante mm BrN^{-2} min^{-1}, Spalte 8 Konstante in Mol^{-2} $Lit.^2$ sec^{-1}.

Tabelle 1. Versuch 27: T 273·8° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k\cdot 10^8$	
0	1084·5			222·6	639·2		
3	1076·5						
5	1070·4						
12	1059·6	1·54	19·5	203·1	619·7	5·98	
20	1048·7	1·39	30·4	192·2	608·8	6·17	
25	1041·7	1·40	39·4	183·2	599·8	6·80	
30	1035·8	1·18	45·8	176·8	593·4	6·34	
35	1030·7	1·05	51·3	171·3	587·9	6·10	
40	1025·8	0·980	56·2	166·4	583·0	6·03	
50	1019·9	0·590	61·7	160·9	577·5	3·96	5·35
60	1010·8	0·910	69·2	153·4	570·0	6·75	
70	1003·7	0·710	77·3	145·3	561·9	5·96	
					Mittel:	6·09	

Tabelle 2. Versuch 6: T 353·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k\cdot 10^7$	
0	836·7			203·5	429·7		
5	813·5						
10	800·3	2·64	29·6	173·6	400·1	2·18	
15	789·9	2·08	40·9	162·6	388·8	2·02	
20	780·5	1·88	50·8	152·7	378·9	2·13	1·89
25	774·1	1·28	58·7	144·8	371·0	1·65	
30	765·7	1·68	66·1	137·4	363·6	2·47	2·05
35	760·7	1·00	72·8	130·7	356·9	1·63	
40	755·6	1·02	77·9	125·6	351·8	1·83	2·05
45	749·9	1·14	83·2	120·3	346·5	2·27	
50	745·4	0·900	88·4	115·1	341·3	1·97	
60	738·8	0·600	93·9	109·6	336·8	1·63	1·93
70	731·1	0·770	101·0	102·5	328·7	2·24	
80	726·2	0·490	107·4	96·1	322·3	1·64	2·17
90	719·2	0·700	113·3	90·2	316·4	2·70	
100	714·8	0·440	119·0	84·5	310·7	1·98	
120	707·9	0·355	124·6	78·9	305·1	1·85	
140	701·5	0·320	131·3	72·2	298·4	2·07	
160	696·0	0·275	137·3	66·2	292·4	2·13	
180	691·1	0·245	142·4	61·1	287·3	2·34	
					Mittel:	2·05	

[1]) Für Bromnaphthalin wird der Kürze halber das Symbol BrN eingeführt.

Tabelle 3. Versuch 10: T 383·4° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k\cdot 10^7$	
0	681·8			145·9	390·1		
2	667·9						
5	662·5	1·80	16·6	129·3	373·5	2·88	
10	654·1	1·68	23·5	122·4	366·6	3·06	
15	650·1	0·800	29·7	116·2	360·4	1·65	3·45
20	639·2	2·18	37·2	108·7	352·9	5·24	
30	629·2	1·00	47·2	98·7	342·9	2·98	
40	622·2	0·700	50·8	95·1	339·3	2·29	
60	610·4	0·590	65·5	80·4	324·6	2·81	
75	602·4	0·533	75·4	70·5	314·7	3·42	
95	594·5	0·395	83·4	62·5	306·7	3·34	
105	591·5	0·300	88·8	57·1	301·3	3·12	
120	587·6	0·260	91·5	54·4	298·6	3·01	
150	581·6	0·200	97·2	48·7	292·9	2·94	

Mittel: 3·06

Tabelle 4. Versuch 15: T 423·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k\cdot 10^7$
0	524·7			131·2	262·4	
5	503·9					
10	498·0	1·18	23·8	107·4	238·6	4·32
15	492·0	1·20	29·7	101·5	232·1	5·01
25	486·6	0·740	36·4	94·8	226·0	3·64
35	477·2	0·740	43·8	87·4	218·6	4·37
45	470·5	0·670	50·9	80·3	211·5	4·93
60	460·8	0·648	59·0	72·2	203·4	6·16
75	455·4	0·360	66·6	64·6	195·8	4·37
90	450·5	0·326	71·8	59·4	190·6	4·98
105	446·5	0·267	76·2	55·0	186·2	4·95
120	443·5	0·200	79·7	51·5	182·7	4·45
160	437·6	0·148	84·7	46·5	177·7	4·20

Mittel: 4·67

Tabelle 5. Versuch 21: T 470·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k\cdot 10^7$
0	747·0			200·5	346·0[1])	
1	737·0					
2	727·0	10·0	15·0	185·5	331·0	—
5	702·0	8·33	32·5	168·0	313·5	—
10	681·5	4·10	55·2	145·3	290·8	6·82
15	668·7	2·56	71·9	126·6	274·0	6·08
20	657·0	2·34	84·2	115·3	261·8	7·16
24	650·5	1·62	93·3	107·2	252·7	6·23
29	644·0	1·30	99·8	100·7	246·2	6·00
35	638·0	1·00	106·0	94·5	240·0	5·85
40	634·0	0·800	111·0	89·5	235·0	5·52
47	628·5	0·688	115·8	84·7	230·2	6·16
60	621·0	0·576	123·0	79·5	225·0	6·14
90	612·0	0·300	132·5	68·0	203·5	6·82
∞	605·5					

Mittel: 6·29

[1]) Aus dem Druck $P = 605·5$ mm würde sich unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten ein Anfangsdruck für Cl_2 von 347·0 mm BrN errechnen. Der Unterschied von 1 mm fällt aber für die Konstantenberechnung nicht ins Gewicht.

Tabelle 6.

Vers. Nr.	$T°$ abs.	$2P_{NO}$	P_{Cl_2}	$\overline{2P_{NO}}$	$\overline{P_{Cl_2}}$	$k \cdot 10^8$ mm BrN^{-2} min^{-1}	k_c $\text{Mol}^{-2}/\text{l}^2$ sec^{-1}	k_c Mittel
31	273·2	531·9	196·5	366·6	113·9	5·38	21·1	
32	273·2	523·3	231·3	323·5	131·4	5·69	22·7	
33	273·2	490·2	238·3	320·0	152·5	5·57	22·2	
34	273·2	489·9	243·1	307·8	151·9	5·97	23·8	22·2
35	273·2	494·6	238·0	286·8	134·0	5·61	22·3	
36	273·2	597·2	159·4	436·4	78·9	5·27	21·0	
30	273·8	306·0	807·3	179·6	744·1	5·71	22·7	23·1
27	273·8	445·3	639·2	292·6	561·9	6·09	24·3	
25	292·0	693·8	77·4	573·8	18·0	7·02	33·5	36·2
14	292·0	554·1	313·7	163·6	200·2	8·16	38·9	
3	294·2	217·6	132·0	197·2	112·8	8·93	42·6	42·6
24	296·0	200·6	786·7	64·0	718·3	9·00	43·2	43·2
37	303·2	515·1	235·1	265·5	110·3	9·65	48·1	
38	303·2	509·0	236·0	401·3	182·2	9·70	48·3	
39	303·2	354·4	288·2	193·2	207·7	10·4	51·8	
40	303·2	351·7	290·0	179·9	204·3	10·5	52·3	50·2
41	303·2	577·8	152·4	386·8	56·8	10·4	51·8	
42	303·2	563·2	164·8	367·8	67·0	9·80	48·8	
43	332·2	488·2	233·6	196·1	87·6	16·3	100·0	
44	333·2	480·2	235·9	192·4	92·1	16·3	100	
45	333·2	347·0	295·1	152·2	197·8	15·9	97·7	
46	333·2	345·0	297·8	150·4	200·5	16·1	98·7	99·4
47	333·2	556·1	170·7	301·7	43·5	16·3	100	
48	333·2	570·1	166·2	314·4	60·7	16·3	100	
4	350·0	482·4	111·5	359·4	50·0	18·8	125	127
5	350·0	356·0	192·3	246·4	137·5	19·4	129	
6	353·0	407·0	429·7	122·2	287·3	20·5	144	
7	353·0	252·9	187·7	159·6	141·0	21·6	152	144
8	353·0	628·5	143·6	396·2	27·4	19·4	136	
10	388·4	291·7	390·1	97·4	292·9	30·6	244	
11	388·4	700·7	111·2	405·2	13·4	30·9	252	248
12	388·4	483·5	215·2	232·8	89·8	29·9	239	
9	394·0	383·3	222·9	169·6	115·6	35·0	292	292
15	423·0	262·3	262·4	93·0	177·7	46·7	412	
17	423·0	561·8	84·3	419·2	13·9	49·5	436	419
18	423·0	409·6	309·0	156·2	182·3	46·5	410	
21	470·0	401·0	346·0	159·0	225·0	62·9	732	764
23	470·0	361·2	157·3	194·0	73·7	68·8	796	

Fig. 1 stellt die Funktion $\log k_c = f\,(1/T)$ dar. In ihr sind auch Werte von Waddington und Tolman (loc. cit.) enthalten. Die an-

gegebene Kurve zeigt, daß sich die experimentellen Werte mit genügender Genauigkeit der Kurve anschließen[1]).

Eine Berechnung des Temperaturquotienten in üblicher Weise würde zeigen, daß dieser klein ist. Da der gesamte Vorgang sicherlich komplexer Natur ist, also nur formal durch eine trimolekulare Beziehung dargestellt werden kann, soll eine eingehende Betrachtung auf später verschoben werden.

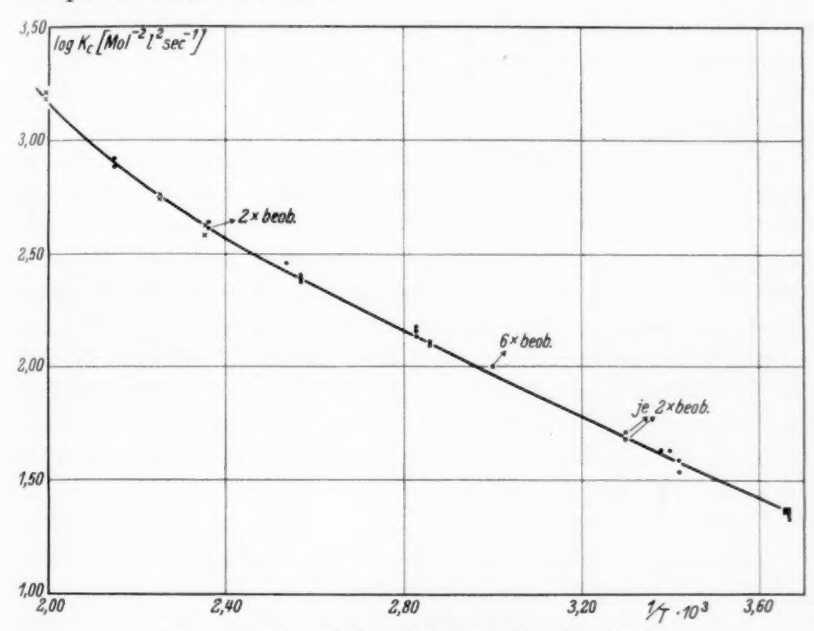


Fig. 1. Geschwindigkeitskonstante $\log \cdot k = f(1/T)$.
× Werte von Waddington und Tolman.

Dagegen dürfte es zweckmäßig sein, auf die von Trautz und seinen Mitarbeitern beobachteten Abweichungen von der dritten Ordnung einzugehen, die namentlich in der gemeinsam mit Schlueter veröffentlichten Arbeit[2]) behandelt sind.

Trautz nimmt eine Reaktionsfolge an von dieser Form:

$$NO + Cl_2 = NOCl_2. \tag{1}$$
$$NOCl_2 + NO = 2\,NOCl. \tag{2}$$
$$NOCl_2 = NO + Cl_2. \tag{3}$$

[1]) Über die Konstante bis 310° C wird im Zusammenhang mit Versuchen über die Zersetzung des $NOCl$ bis 310° in Kürze von Krauss und Treffny berichtet werden. [2]) Loc. cit.

Wenn in dieser die Reaktionen (1) und (3) sehr schnell verlaufen, so haben wir ein der Reaktion (2) vorgelagertes Gleichgewicht und als Ergebnis die der Form nach trimolekulare Gleichung:

$$d(NOCl)/dt = k_2(NO)^2 \cdot (Cl_2)/K.$$

Aber nach den Beobachtungen der genannten Forscher (insbesondere TRAUTZ und SCHLUETER) stellt sich dies Gleichgewicht nur bei etwa äquivalenten Konzentrationen der beiden Ausgangsstoffe schnell genug ein, nicht bei überschüssigem Stickoxyd, wo demnach die trimolekular berechneten Konstanten fallen, und nicht bei stark überschüssigem Chlor, wo als nicht ganz verständliches Ergebnis die Reaktion (1) als geschwindigkeitsbestimmende gemessen wird.

Tatsächlich aber brauchen diese Abweichungen nur auf der den aggressiven Gasen gegenüber nicht geeigneten Versuchsanordnung und der Tatsache, daß meist so hohe Drucke angewendet wurden, daß der größte Teil der Umsetzung abgelaufen war (85% und dergleichen), wenn mit den Messungen begonnen werden konnte. Dann waren natürlich die noch vorhandenen Konzentrationen der Ausgangsstoffe zu wenig definiert, um damit wirklich rechnen zu können.

Bei unserer Versuchsanordnung fielen diese Schwierigkeiten fort. Die folgenden Tabellen 7 bis 11 zeigen, daß auch bei sehr stark variierten Verhältnissen der beiden Gase ($2\,NO/Cl_2 = 0{\cdot}38$, am Ende 0·24 bzw. 8·97 und 31·9, 0·25 und 0·10, 7·0 und 38·9, 5·6 und 20) die Konstanz erhalten bleibt.

Die Versuche lassen, von Schwankungen abgesehen, bis zu einem Umsatz von etwa 80% der in geringerer Konzentration anwesenden Komponente keine Abweichungen erkennen. Nach der TRAUTZschen Anschauung hätte sich aber gerade bei den Versuchen mit Chlorüberschuß eine solche schon im Anfang bemerkbar machen müssen,

Tabelle 7. Versuch 30: T 273·8° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta/P\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k \cdot 10^8$
0	1113·3			153·0	807·3	
3	1096·4					
10	1090·7	0·815	19·7	133·3	787·6	5·78
21	1081·6	0·827	27·2	125·8	780·1	6·52
32	1074·6	0·636	35·2	117·8	772·1	5·95
40	1069·5	0·638	41·3	111·7	766·0	6·66
50	1064·5	0·500	46·3	106·7	761·0	5·76
60	1060·7	0·380	50·7	102·3	756·6	4·76
70	1056·7	0·400	54·6	98·4	752·7	5·46
90	1051·6	0·255	59·7	93·3	747·6	(3·94)
100	1048·7	0·290	63·2	89·8	744·1	4·82

Mittel: 5·71

Tabelle 8. Versuch 25: T 292·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k \cdot 10^8$
0	771·2			346·9	77·4	
5	767·2					
		0·500	6·5	340·4	70·9	6·09
15	762·2					
		0·594	13·5	333·4	63·9	8·39
30	753·3					
		0·393	20·9	326·0	56·5	6·60
45	747·4					
		0·333	26·3	320·6	51·7	6·25
60	742·4					
		0·327	31·3	315·6	46·7	7·05
75	737·5					
		0·265	35·2	311·7	42·1	5·01
90	734·4					
		0·230	40·3	306·6	37·7	6·50
120	727·5					
		0·227	47·1	299·8	30·9	8·20
150	720·7					
		0·204	53·6	293·3	24·4	8·36
180	714·6					
		0·115	60·0	286·9	18·0	7·76
270	707·7					
						Mittel: 7·02

Tabelle 9. Versuch 24: T 296·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k \cdot 10^8$	
0	987·5			100·4	786·7		
1	984·6						
		0·25	3·4	97·0	783·3	3·4	
5	983·6						
		1·00	6·4	94·0	780·3	14·65	8·11
10	978·6						
		0·390	10·8	89·6	775·9	6·28	
20	974·7						
		0·500	15·3	85·1	771·4	8·95	
30	969·7						
		0·420	23·2	77·2	763·5	9·20	
50	958·8						
		0·420	32·7	67·7	754·0	12·00	9·93
75	950·9						
		0·230	38·2	62·1	748·4	7·85	
90	947·5						
		0·253	43·7	56·7	743·0	10·50	9·61
120	940·0						
		0·163	50·0	50·4	736·7	8·72	
150	935·1						
		0·133	54·4	46·0	732·3	8·59	
180	931·1						
		0·120	58·2	42·2	728·5	9·26	
210	927·5						
		0·097	60·6	39·8	726·1	8·47	
240	924·6						
		0·086	64·4	36·0	722·3	9·15	
275	921·6						
						Mittel: 9·00	

Tabelle 10. Versuch 11: T 388·4° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$k \cdot 10^7$
0	811·9			350·4	111·2	
2	805·4					
		2·97	10·9	339·5	100·3	2·56
5	796·5					
		2·88	22·6	327·8	88·6	3·00
10	782·1					
		2·18	35·3	315·1	75·9	2·91
15	771·2					
		1·80	45·2	305·2	66·0	2·93
20	762·2					
		1·58	53·5	296·9	57·7	3·11
25	754·3					
		1·12	65·9	284·5	45·3	3·06
40	737·5					
		0·75	82·4	268·0	28·8	3·56
60	721·5					
		0·41	92·8	257·6	18·4	3·38
72	716·6					
		0·28	97·8	252·6	13·4	3·30
90	711·6					
						Mittel: 3·09

da dort die Reaktion praktisch bimolekular verlaufen sollte. Betrachtet man aber die Versuche von TRAUTZ und SCHLUETER, so findet man, daß deren Messungen erst begannen, nachdem schon etwa 85% der verdünnten Komponente reagiert hatten, d. h. es wurde

Tabelle 11. Versuch 17: T 423·0° abs.

Zeit (Min.)	P	$\Delta P/\Delta t$	x_m	P_{NO}	P_{Cl_2}	$K = 4{\cdot}14$
0	646·1			280·9	84·3	
3	637·2	3·00	11·9	269·0	72·4	5·64
5	631·2	1·98	19·8	261·1	64·5	4·53
10	621·3	2·00	29·8	251·1	54·5	5·83
15	611·3	0·988	47·2	233·7	37·1	4·87
40	586·6	0·390	63·4	217·0	20·9	4·03
60	578·8	0·270	71·3	209·6	13·0	4·90
90	570·7					
						Mittel: 4·95

in einem Gebiet gearbeitet, in dem Fehler sich außerordentlich stark bemerkbar machen müssen. Man könnte einwenden, daß bei den Versuchen mit geringerer Konzentration diese fehlerhaften Abweichungen nicht auftraten. Wie aber die Versuche 20a bis 20c bei 313° abs. zeigen, trifft das nicht ganz zu. Sie finden bei einem Verhältnis $NO/Cl_2 \sim 6{\cdot}4$, daß die Konstante stark fällt, bei $\sim 4{\cdot}5$ konstant bleibt und bei $\sim 1{\cdot}5$ wieder stark fällt, also gerade das eintritt, was nicht sein sollte. Warum dem letzten Versuch, wie die Verfasser meinen, kein solches Gewicht beigelegt werden sollte, kann man nicht ohne weiteres einsehen, da eine Begründung fehlt. Weiter zeigen die Versuche von Wachenheim, die herangezogen werden, daß auch bei Überschuß eine weitgehende Konstanz vorhanden ist und erst gegen Ende der Reaktion eine Abweichung eintritt, was aber nicht verwunderlich ist.

Abschließend ist festzustellen, daß auch bei extrem gewählten Verhältnissen die Reaktion trimolekular verläuft. Durch Geschwindigkeitsmessungen kann keine Aussage über die Anwesenheit von $NOCl_2$ gemacht werden. Weil die von Trautz und Schlueter festgestellten Abweichungen nicht im Wesen der Gasreaktion liegen, sondern offenbar durch Nebeneffekte bedingt sind, erübrigt sich ein Eingehen auf die Berechnungen der Verfasser, die ja nur auf Grund der Abweichungen vorgenommen sind.

Herrn Prof. Bodenstein danken wir herzlichst für Anregungen und Interesse. Der eine von uns, Mario Saracini, möchte Seiner Exzellenz Herrn Prof. Francesco Giordani für die Auslandsstudienprämie aus der Vitale da Brancaleone-Stiftung der Universität zu Neapel, und Seiner Exzellenz Herrn Prof. Nicola Parravano für die Gewährung eines Stipendiums aus der Morselli-Stiftung, die ihm den Aufenthalt in Deutschland ermöglichten, auf das beste danken.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. II.

Wachstum von Silberkristallen aus geschmolzenen Salzen.

Von

T. Erdey-Grúz und **R. F. Kardos.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 36.)

Es werden die elektrolytischen Wachstumserscheinungen in geschmolzenen Silbersalzen untersucht. In reiner Silbernitratschmelze sowie in geschmolzenen Mischungen von Silbernitrat mit Kaliumnitrat, Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid entwickeln sich gut ausgebildete Kristalle mit scharfen Ecken und Kanten. Die Kristalle sind Kombinationen von {311}, {100} und {111}. Die normale Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. Es werden auch die Stromspannungskurven untersucht.

Vor kurzer Zeit wurde gezeigt[1]), daß Silbereinkristalle unter bestimmten Bedingungen der Stromdichte und der Zusammensetzung der wässerigen Lösung regelmäßig weiterwachsen, und an dem anfangs flächenlosen Kugeleinkristall gut entwickelte Kristallflächen erscheinen. Die kristallographische Art der Flächen wird durch die Ionen und Moleküle der Lösung bestimmt, und es treten gewisse Abweichungen von der einfachen Kossel-Stranskischen Theorie auf. Die Tatsache, daß in Lösungen verschiedener Zusammensetzung verschiedene kristallographische Flächen erscheinen, wurde durch die Adsorption der Ionen und Moleküle der Lösung erklärt. In der vorliegenden Arbeit werden die Wachstumsverhältnisse und die Stromspannungskurven der Silbereinkristalle in geschmolzenen Salzen untersucht, wo infolge der Abwesenheit des Wassers und der von wässerigen Lösungen abweichenden Konstitution der Schmelzen wesentlich veränderte Verhältnisse zu erwarten sind.

Die Versuchsanordnung.

Die Einkristalle wurden nach einem bereits beschriebenen Verfahren[1]) hergestellt. Es wurde wiederholt festgestellt, daß dieses Verfahren nur dann mit einer guten Ausbeute arbeitet, wenn man ganz reines Silber verwendet. Die Elektrolyse wurde unter An-

[1]) Erdey-Grúz, T., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 157.

wendung von Hohlkugelanoden in der (loc. cit.) beschriebenen Weise ausgeführt, nur waren die Gefäße aus schwer schmelzbarem Glas hergestellt und während der Versuche in einem großen elektrischen Ofen untergebracht. Um die zerstörende Wirkung der Thermoströme während den langdauernden Versuchen auszuschließen, wurde auf die Gleichmäßigkeit der Temperatur sorgfältig geachtet. In dem benutzten Teil des Ofeninneren war die Temperatur auf ± 1° gleichmäßig. Schnelle Stromschwankungen wurden durch die große Wärmekapazität des Ofens unschädlich gemacht, langsame Änderungen der Spannung verursachten keine Inhomogenität der Temperatur.

Es wurden die Schmelzen folgender Salze untersucht: $AgNO_3$, $AgNO_3 + KNO_3$, $AgCl$, $AgCl + KCl$, $AgBr$, $AgBr + KBr$, $AgJ + KJ$, $AgCl + AgNO_3$, $AgBr + AgNO_3$. Die Salze wurden aus reinem Silber (die Halogenide im Dunkeln) hergestellt. Die Versuchstemperatur betrug bei den verschiedenen Versuchen 150° bis 480°, die Stromdichte $4 \cdot 10^{-5}$ bis $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Die Ergebnisse der Wachstumsversuche.

Geschmolzenes $AgNO_3$: Dieser Elektrolyt eignet sich vorzüglich zu den Wachstumsversuchen, da sich während der Elektrolyse gut entwickelte Kristallflächen ausbilden. Die Elektrolyse wurde in dieser Schmelze bei 220° C, und mit Stromdichten $4 \cdot 10^{-5}$ bis $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ausgeführt. Die kleinsten Stromdichten von etwa $4 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ A/cm² sind für das regelmäßige Weiterwachsen ungünstig, es bilden sich keine gut entwickelten Flächen aus, sondern es erfolgt die Abscheidung in einzelnen kleinen Kriställchen, die auf der Kugeloberfläche des Einkristalls sitzen und gleiche Orientierung haben wie letzterer. In einigen Fällen war die Abscheidung dendritisch. Bei $10 \cdot 10^{-5}$ A/cm² beginnt der Kristall regelmäßig zu wachsen, die günstigste Stromdichte für die Wachstumsversuche scheint bei etwa $30 \cdot 10^{-5}$ A/cm² zu sein.

Die aus der $AgNO_3$-Schmelze gewachsenen Kristalle bestehen aus der Form {311}, die durch nicht viel kleinere {100}-Flächen abgestumpft ist (siehe Fig. 1 und 2). Außerdem tritt am Anfang der Entwicklung die Form {111} auf, die aber eine verhältnismäßig große normale Wachstumsgeschwindigkeit hat und infolgedessen vom Kristalle bald verschwindet, bzw. nur als sehr kleine abstumpfende Fläche zu beobachten ist. Die Ecken und Kanten der Kristalle sind, im Gegensatz zu den meisten aus wässerigen

Lösungen gewachsenen Kristallen, sehr gut, oft tadellos entwickelt. Die Beschaffenheit und Wachstumsweise der {100}- und {311}-Flächen unterscheiden sich wesentlich.



Fig. 1. Silberkristall aus geschmolzenem $AgNO_3$. $I = 35 \cdot 10^{-5}$ A/cm². In der Mitte {100}, die übrigen Flächen {311}. 2fache Vergrößerung.



Fig. 2. Silberkristall (Schmelze: 99% $AgNO_3 + 1$ % KNO_3; $I = 35 \cdot 10^{-5}$ A/cm²). In der Mitte {311}, unten (mit viereckigen Wachstumsschichten {100}. 2fache Vergrößerung.

Die {100}-Flächen sind glänzend und glatt, zeigen aber im Inneren der Fläche beginnende quadratische Wachstumsschichten, deren Seiten streng parallel mit der benachbarten {100}/{311}-Kante laufen (siehe Fig. 3). Offenbar beginnen diese Schichten meistens an ein und derselben Stelle der Oberfläche und haben gemeinsamen Mittelpunkt. Es kommt auch vor, daß mehrere solche Stellen auf der Oberfläche vorhanden sind. Die Seitenflächen der Wachstumsschichten bestehen aus den benachbarten {311}-Flächen.



Fig. 3. Wachstumsschichten auf der {100}-Fläche. Etwa 15fache Vergrößerung.

Die {311}-Flächen sind ebenfalls glänzend, aber nicht ganz glatt, sondern bestehen aus Vizinalflächen, die miteinander äußerst kleine Winkel einschließen (siehe Fig. 4). Diese Vizinalflächen schneiden sich in nicht ganz parallelen Kanten, die aber nur unter der Lupe sichtbar sind, so daß die Fläche doch ein einheitliches Aus-

sehen hat. Die so entstehende Streifung ist am Anfang der Entwicklung wesentlich gröber als später, im Laufe der Entwicklung glätten sich die {311}-Flächen aus. Bei größeren Stromdichten (11 bis $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) wird die Streifung auch gröber, so daß die Flächen zuweilen ihr einheitliches Aussehen verlieren. Außerdem sind auf den Flächen öfters kleine Löcher zu beobachten. Während also die {100}-Flächen durch schichtweises Wachsen entstehen, ist das bei den {311}-Flächen nicht der Fall. Letztere kommen dadurch zustande, daß beim langsamem Wachsen die einzelnen Wachstumsschichten der {100}-Flächen annähernd in einer Ebene endigen (siehe Fig. 5). Die Seitenflächen der einzelnen Wachstumsschichten sind nicht immer genau {311}, infolgedessen bestehen die {311}-Flächen aus Vizinalen. Die Wachstumsschichten endigen



Fig. 4. Die Streifung der {311}-Flächen. In der Mitte {111}. Etwa 15fache Vergrößerung.

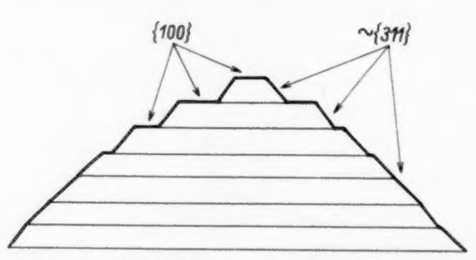


Fig. 5. {100} entsteht durch schichtenweises Wachstum, während {311} durch die Seitenflächen dieser Wachstumsschichten gebildet wird. Da diese Seitenflächen nicht immer genau {311} sind, bestehen die {311}-Flächen eigentlich aus vizinalen Flächen.

nicht gleich genau in einer Ebene, sondern die eventuell entstehenden Vertiefungen füllen sich nachträglich aus, darum ist die Streifung am Anfang der Entwicklung gröber als später.

Die Oktaederfläche ist, soweit vorhanden, dreieckig, glänzend und zeigt dreieckige Wachstumsschichten (siehe Fig. 6). Die Seitenflächen letzterer werden von den benachbarten {311}-Flächen gebildet. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Oktaederflächen ist wesentlich größer als diejenige der beiden anderen Flächenarten.

Bei der größten untersuchten Stromdichte ($300 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) sind die Schichten und Streifen der Flächen viel dicker als bei kleineren Stromdichten. An einigen Stellen der Oberfläche von {100} ist die Geschwindigkeit der Bildung von neuen Schichten so groß, daß die einzelnen Schichten keine Zeit zum Ausbreiten haben, wodurch es sich auf der Oberfläche neue Kriställchen zu bilden scheinen.



Fig. 6. Wachstumsschichten der {111}-Fläche. Etwa 80 fache Vergrößerung.

Geschmolzenes $AgNO_3$ + KNO_3. Um den Einfluß der Änderung der Silberionenkonzentration zu untersuchen, wurden zahlreiche Versuche in $AgNO_3$-Schmelzen, die mit KNO_3 verdünnt waren, ausgeführt. Im allgemeinen wurden die Versuche etwa 20° bis 30° oberhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Salzmischung ausgeführt. Bei kleinen KNO_3-Konzentrationen bis etwa 15 Molproz. KNO_3 (210°) sind die Wachstumserscheinungen merklich ungeändert (siehe Fig. 2), bei der letztgenannten Konzentration sind aber die Ecken und Kanten nicht mehr so gut entwickelt wie in reinem $AgNO_3$. Erhöht man die KNO_3-Konzentration auf 50 Molproz., so beobachtet man bei 260° und $9 \cdot 10^{-5}$ A/cm² Stromdichte, ein regelmäßiges Wachstum, nur sind die Flächen stark gestreift und etwas gekrümmt. Außerdem sind die Oktaederflächen relativ größer als in reinem $AgNO_3$. Auch bei der Stromdichte von etwa $35 \cdot 10^{-5}$ A/cm² entstehen noch gut entwickelte Kristalle mit den Formen {100}, {311}, {111}, aber an einigen Stellen setzen sich die Flächen in Form von dünnen flügelartigen Blättchen über die Grenze des Kristalles fort.

Erniedrigt man aber die Versuchstemperatur bei der letzten Schmelze auf 160°, so ist ein regelmäßiges Wachstum mit keiner Stromdichte mehr zu erreichen. Die Silberabscheidung erfolgt in dünnen Fäden, die meist entlang der Glasröhre (die die Stromzuführung zu der Kathode enthält) hinaufkriechen, und bald einen Kurzschluß mit der Anode herbeiführen. Nicht nur eine Erniedrigung, sondern auch eine wesentliche Erhöhung der Temperatur ist für das Wachstum ungünstig. Bei 350° wird das Silber in kleinen Kriställchen abgeschieden, die gleich der Unterlage orientiert sind. An einigen Stellen wachsen die Kriställchen zusammen, und bilden kleinere oder größere Flächenstücke, zur Ausbildung von Ecken und Kanten kommt es aber nicht. Die einzelnen Kriställchen sind um so dichter nebeneinander, je größer die Stromdichte ist. Es muß aber bemerkt werden, daß sich bei dieser Temperatur das Silbernitrat schon langsam zersetzt, und im Laufe der Versuche (mehrerer Tage) setzen sich auch an der Anode kleine Kriställchen, entstanden durch die thermische Zersetzung, ab.

Bei weiterer Verdünnung muß man wegen der höheren Schmelztemperatur des KNO_3 zu immer höheren Versuchstemperaturen übergehen, so daß die Wirkung der Verdünnung teilweise durch diejenige der Temperaturerhöhung überdeckt wird. Bei einem KNO_3-Gehalt von 90% und 340° (bei dieser Verdünnung erfolgt keine merkliche Zersetzung) wird das Silber in Form von orientierten kleinen Kriställchen abgeschieden, die stellenweise zusammenwachsen. Wird die Konzentration des $AgNO_3$ unter etwa 5 bis 6% erniedrigt, so ist die Abscheidung bei jeder Stromdichte dendritisch.

Um den Einfluß der Temperatur auch bei kleinen Silberkonzentrationen untersuchen zu können, wurden Versuche in einer Mischung von 10 Molproz. $AgNO_3$ und 90 Molproz. einer eutektischen Mischung von $KNO_3 + LiNO_3$ ausgeführt. Es ergab sich (bei Stromdichten zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm²), daß bei 150° das Silber dendritisch abgeschieden wird, bei 250° nicht sehr kleine orientierte Kriställchen auf der Oberfläche entstehen, bei 340° schließlich sehr kleine aber ebenfalls gleichorientierte Kriställchen gebildet werden. Eine mäßige Erhöhung der Temperatur begünstigt also auch hier die kristallinische Abscheidung.

Geschmolzene Silberhalogenide: Diese sind weder in reinem Zustand, noch in Mischungen mit den entsprechenden Alkalihalogeniden zu den Zwecken der Wachstumsversuche geeignet. Die

Abscheidung erfolgt in kleinen, mehr oder minder abgerundeten Kriställchen, die gleich der Unterlage orientiert sind. Manchmal entstehen auf der Oberfläche des Einkristalles auch etwas größere Kristalle. Die Verhältnisse werden hier dadurch kompliziert, daß diese Schmelzen, die anfangs blaßgelb sind, während der langen Versuchsdauer dunkelbraun und undurchsichtig werden und auch an der Anode bzw. an den Glaswandungen spießförmige Silberkristalle abscheiden. Diese Erscheinungen, die auch dann auftreten, wenn die Elektrolyse in luftdicht geschlossenen Gefäßen ausgeführt wird, ist wohl auf die bekannte Tatsache zurückzuführen, daß Silber, ebenso wie andere Metalle, bei höheren Temperaturen sich in Salzschmelzen auflösen. In unserem Falle bildet sich wohl ein Subhaloid[1]), das sich vielleicht infolge von kleinen Temperaturschwankungen, unter Abscheidung von Silber wieder zersetzt.

Um den Einfluß der Halogenionen auf die Wachstumserscheinungen doch untersuchen zu können, wurden Versuche in geschmolzenen Mischungen von $AgNO_3$ und Silberhalogenid ausgeführt.

Geschmolzenes $AgNO_3 + AgCl$: Bei einem Gehalt an $AgCl$ von 5 Molproz., erfolgt zwar die Abscheidung bei $7 \cdot 10^{-5}$ A/cm² nur an einigen Stellen des Kristalls, aber bei etwas größerer Stromdichte (bis etwa $100 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) entstehen schön ausgebildete Kristalle von derselben Form wie in reinem $AgNO_3$. Der einzige Unterschied ist, daß die {311}-Flächen nicht so glänzend, sondern etwas matt sind. Bei größeren Konzentrationen hat aber das $AgCl$ einen merklichen Einfluß, was hauptsächlich in der Verlangsamung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit von {111} besteht. Schon bei 25 Molproz. $AgCl$ (200°), tritt {111} neben {311} und {100} in relativ großer Ausdehnung auf (siehe Fig. 7), {100} und {111} sind glänzend, {311} aber matt. Regelmäßiges Wachstum ist nur bis zu einer Stromdichte von etwa $60 \cdot 10^{-5}$ A/cm² zu erreichen. Die {111}-Flächen zeigen dreieckige Wachstumsschichten. In einem Fall wurde statt {311}, {522} beobachtet. Wird die Konzentration des $AgCl$ auf 38 Molproz. erhöht (260°), so erscheinen keine {311}-Flächen und der Kristall ist von {100} und {111}



Fig. 7.
Silberkristall (Schmelze: 75% $AgNO_3$ + 25% $AgCl$. $I = 18 \cdot 10^{-5}$ A/cm²). {100} (viereckig, hell), {111} (dreieckig, hell), {311}. 2fache Vergrößerung.

[1]) Eitel, W. und Lange, B., Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928) 168.

begrenzt. Abweichend von den bisher beschriebenen Kristallen, zeigen die Flächen keine sichtbaren Wachstumsschichten, sind glänzend aber etwas wellig. In der Mitte der Flächen ist oft noch die unveränderte Kugeloberfläche zu sehen, die Ecken und Kanten sind aber tadellos entwickelt. Es kommt vor, daß an einem Teil der Oberfläche überhaupt keine Silberabscheidung erfolgt. Eine wesentliche Erhöhung der *AgCl*-Konzentration ist nicht mehr möglich, denn infolge des hohen Schmelzpunktes tritt Zersetzung ein.

Der Einfluß des *AgCl* besteht also darin, daß {311} zugunsten von {111} zurücktritt bzw. bei genügend großer Konzentration verschwindet.

Geschmolzenes $AgNO_3 + AgBr$: Abweichend von den chloridhaltigen Schmelzen, ist der Bromidgehalt ohne Einfluß auf die Kristallform, nur die Beschaffenheit der Flächen wird beeinflußt. Während noch 5 Molproz. *AgBr* ohne merklichen Einfluß ist, werden die Flächen schon bei 15 bis 20% löchrig. Bei 25 bis 30 Molproz. *AgBr* sind die Flächen noch unvollkommener, obwohl die Kanten noch gut sind. Meistens entwickelt sich nur ein Teil des Kristalls, an anderen Teilen der Oberfläche wird überhaupt kein Silber abgeschieden. Steigt der Bromidgehalt auf 35 bis 40 Molproz., so ist kein regelmäßiges Wachstum mehr zu beobachten, es bilden sich dünne Blättchen oder Fäden, die bald einen Kurzschluß mit der Anode herbeiführen.

In einem Falle wurde auch unter den in den *AgBr*-haltigen Schmelzen gewachsenen Kristallen {522} beobachtet. Übrigens ist in diesen Schmelzen nur in dem Stromdichteintervall von etwa $8 \cdot 10^{-5}$ bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ein regelmäßiges Wachstum zu beobachten.

In *AgJ*-haltigen $AgNO_3$-Schmelzen ist nur bis zu einer Konzentration von 5 Molproz. *AgJ* regelmäßiges Wachstum zu erreichen, wobei {100}, {311} und {111} auftreten mit Wachstumsschichten und nicht gut entwickelten Kanten.

Die Stromdichte-Potentialkurven.

Um in den Mechanismus der Silberabscheidung aus den Schmelzen einen Einblick zu bekommen, wurden in den untersuchten Schmelzen Stromspannungskurven aufgenommen. Die Einrichtung war dieselbe wie bereits beschrieben[1]), nur wurde als Nullinstrument ein empfindliches Hartmann und Braunsches Galvanometer angewendet, das eine Ablesung auf 0·01 mV gestattete. Die Kristalle wurden vor

[1]) Erdey-Grúz, T., loc. cit.

dem Versuch etwa 4 Stunden lang mit $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² kathodisch elektrolysiert. Die Ergebnisse sind in der Fig. 8 zusammengestellt.

In reinem geschmolzenem $AgNO_3$, sowie in Mischungen von $AgNO_3$ und KNO_3, ist die Stromspannungskurve eine Gerade, deren Neigungswinkel um so kleiner ist, je geringer der $AgNO_3$-Gehalt der Schmelze ist. Bei Temperaturerhöhung wird die Überspannung bei derselben Stromdichte um etwa 10% pro 100° erniedrigt. Eine gerade Stromspannungskurve bedeutet[1]), daß das Auswachsen der Ober-

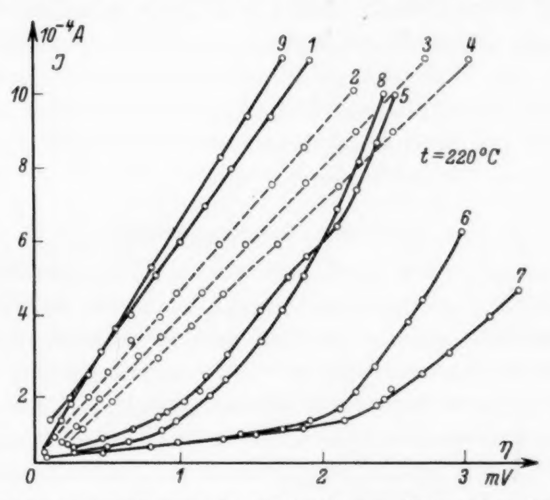


Fig. 8. Stromspannungskurven in geschmolzenen Silbersalzen bei 220° C.
1 100% $AgNO_3$. *2* 27% $AgNO_3$ + 73% KNO_3. *3* 10% $AgNO_3$ + 90% KNO_3. *4* 2·2% $AgNO_3$ + 97·8% KNO_3. *5* 98·2% $AgNO_3$ + 1·8% $AgCl$. *6* 88% $AgNO_3$ + 12% $AgCl$. *7* 73% $AgNO_3$ + 27% $AgCl$. *8* 95% $AgNO_3$ + 5% $AgBr$. *9* 95% $AgNO_3$ + 5% AgJ.
Die punktiert gezeichneten Kurven sind aus Messungen, die bei anderen Temperaturen ausgeführt sind, auf 220° C umgerechnet.

flächenschichten, bzw. die Ionennachlieferung zu den wachsenden Stellen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Metallabscheidung ist. Im Einklang damit wird die Überspannung sowohl mit zunehmender Silberkonzentration als auch zunehmender Temperatur (d. h. zunehmender Beweglichkeit), erniedrigt.

In $AgCl$, $AgCl + KCl$, $AgCl$ + wenig $AgNO_3$ und $AgNO_3$ + wenig AgJ, ändert sich die Überspannung ebenfalls linear mit der Stromdichte. In den übrigen Mischungen von $AgNO_3$ und $AgCl$ bzw. $AgBr$

[1]) Erdey-Grúz, T. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 165.

besteht die Stromspannungskurve aus zwei Teilen. Der erste Teil bei kleinen Stromdichten ist linear aber stark geneigt, d. h. es wächst die Überspannung stark mit der Stromdichte. Bei einer Stromdichte von etwa $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² hat die Kurve einen Knick, von da ab wächst die Überspannung viel langsamer mit der Stromdichte. Der Knick liegt bei um so höherer Überspannung, je größer die Konzentration des *AgCl* ist, und entspricht etwa derjenigen Stromdichte, die für die Wachstumsversuche am günstigsten ist. Die scharfe Richtungsänderung der Stromspannungskurve spricht dafür, daß der Abscheidungsvorgang in diesen Mischungen bei den ganz kleinen Überspannungen ein anderer ist, als bei etwas größeren. Eine nähere Aussage darüber scheint aber zur Zeit nicht möglich zu sein, da wir über die Konstitution dieser Schmelzen, d. h. über vorhandene Molekül- bzw. Ionenarten, nichts Sicheres wissen.

Diskussion der Ergebnisse.

An den aus der Schmelze gezüchteten Silberkristallen erscheinen die Flächen {311} (ausnahmsweise {522}), {100} und {111}, deren normale Wachstumsgeschwindigkeit in obiger Reihenfolge zunimmt. Nach der Stranskischen Theorie[1]) sollte aber die Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit $v_{100} < v_{111} < v_{110} < v_{311} < v_{210} < v_{531}$ sein. Wir sehen also, daß nur einige von der Theorie vorausgesehenen Flächen erscheinen und auch die Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten verändert ist. Daraus können wir folgern, daß die relative Größe der Anlagerungsenergien der verschiedenen Flächen in der Schmelze eine andere ist, als die von der Theorie für freie Kristalloberflächen berechnete. Diese Abweichung können wir dadurch erklären, daß Bestandteile der Schmelze (einfache bzw. komplexe Moleküle oder Ionen) an den verschiedenen Flächen verschieden stark adsorbiert werden. Leider sind unsere Kenntnisse über den molekularen Aufbau der Schmelzelektrolyte äußerst lückenhaft, so daß man nicht feststellen kann, welche Bestandteile der Schmelze adsorbiert werden.

Soviel kann aber mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Verhältnisse in der Schmelze wesentlich anders sind als in wässerigen Lösungen. In wässerigen Lösungen von $AgNO_3$ mit oder ohne KNO_3-Zusatz ist unter keinen Bedingungen ein regelmäßiges Weiterwachsen des Kugeleinkristalles zu erreichen, auch dann nicht, wenn die Konzentration auf 60% erhöht wird. In der Schmelze wachsen dagegen

[1]) Stranski, I. N. und Kaischew, , Z. Kristallogr. **78** (1931) 382.

eben aus den Nitraten die schönsten Kristalle. Zur Erklärung dieses Unterschiedes kann man einerseits an die Rolle des Wassers denken, dessen Moleküle wohl durch ihre Adsorption die Verhältnisse auf der Kristalloberfläche für das regelmäßige Wachstum ungünstig gestalten, indem sie die Oberfläche nicht homogenisieren (wie die adsorbierten Komplexionen), wodurch die Abscheidung an einigen aktiven Stellen zustande kommt. Demgegenüber scheint die Adsorption in den geschmolzenen Nitraten die aktiven Stellen zu unterdrücken und das regelmäßige Wachstum zu ermöglichen. Andererseits darf natürlich auch die höhere Temperatur der Schmelzelektrolysen gegenüber den Versuchen in Lösungen nicht außer acht gelassen werden, da auch die Schmelzelektrolysen gezeigt haben, daß höhere Temperaturen günstiger für das regelmäßige Wachstum als niedrigere sind. Bei höheren Temperaturen kann eine Art oberflächlicher Rekristallisation die aktiven Stellen zum Verschwinden bringen, und die Oberfläche homogenisieren.

In den Halogenidschmelzen ist ein elektrolytisches Wachstum der Silberkristalle nicht zu erreichen, während aus den wässerigen komplexen Silberhalogenidlösungen die schönsten Kristalle zu erhalten waren. In diesem Falle hat also der Ausschluß des Wassers genau die entgegengesetzte Wirkung wie bei den Nitratschmelzen. Wir vermuten, daß dies damit im Zusammenhange steht, daß die Silberhalogenide in geschmolzenem Zustande, wahrscheinlich nur wenig dissoziiert sind. So folgern FORBES und ELKINS[1]) aus ihren Extinktionsmessungen, daß die Dissoziationskonstante des geschmolzenen $AgCl$ etwa $3 \cdot 10^{-4}$ ist. Sollte diese äußerst kleine Dissoziationskonstante der Wirklichkeit nahekommen, so könnte man vielleicht der Adsorption der undissoziierten (eventuell komplexen) Silberchloridmoleküle eine ähnliche, für das Wachstum ungünstige Wirkung zuschreiben, wie es in wässeriger Lösung die Adsorption der undissoziierten Wassermoleküle zu haben scheinen.

Vorliegende Arbeit wurde aus den Mitteln der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. B. MAURITZ sind wir für die Überlassung eines Reflexionsgoniometers und eines Mikroskops zum Danke verpflichtet.

[1]) FORBES, G. S. und ELKINS, H. B., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3272.

Budapest, Institut für Experimentalchemie und physikalische Chemie der kgl. ung. Peter-Pázmány-Universität.

Über das elektrolytische Wachstum von Metallkristallen. III.

Wachstum von Kupferkristallen aus wässerigen Lösungen.

Von

T. Erdey-Grúz und E. Frankl.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 36.)

Es wird das elektrolytische Wachstum von kugelförmigen Kupfereinkristallen aus verschiedenen Kupfersalzlösungen untersucht. Während in den Cuprisalzlösungen kein regelmäßiges Wachstum zu beobachten ist, entwickeln sich in den komplexen Lösungen von Cuprochlorid und Cuprobromid schöne Kristalle. Die herrschende Form ist Tetrakishexaeder oder Ikositetraeder, das mit Oktaeder und Rhombdodekaeder kombiniert ist.

Nachdem die Untersuchung der elektrolytischen Wachstumserscheinungen von Silberkristallen[1]) ergeben hat, daß die auftretenden mannigfaltigen Formen durch die Zusammensetzung der Lösung eindeutig bestimmt sind, schien es interessant, die Verhältnisse beim Kupfer zu untersuchen. Kupfer steht dem Silber chemisch ziemlich nahe, hat aber zwei Wertigkeitsstufen, was eine weitere Variationsmöglichkeit bedeutet.

Beschreibung der Versuche.

Die kugelförmigen Kupfereinkristalle wurden nach demselben Verfahren hergestellt wie die Silberkristalle[1]), mit dem Unterschied, daß das im Vakuum geschmolzene Metall nicht mit Luft, sondern mit CO_2 in den Tiegel hineingepreßt wurde. Als Material wurde Kahlbaumsches „pro analysi" Kupfer angewendet, das zur Entfernung der oberflächlichen Oxydschicht unmittelbar vor dem Einschmelzen mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde. Die Herstellung von Einkristallen ist nur in echten Achesongraphittiegeln gelungen. In anderen Elektrographitsorten erstarrte das Metall immer polykristallin, wohl infolge irgendeiner im Graphit spurenweise vorhandener Verunreinigung.

---

[1]) Erdey-Grúz, T., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 157.

Die Elektrolysen wurden unter Anwendung von Kupfer-Hohlkugelanoden in der (loc. cit.) beschriebenen Weise bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Ergebnisse der Wachstumsversuche.

a) Die Cuprisalzlösungen.

Es wurden die Lösungen folgender Salze mit Stromdichten zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² untersucht: $CuSO_4$, $CuSO_4 + H_2SO_4$, $CuSO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4 + NH_3 + (NH_4)_2SO_4$, $Cu(NO_3)_2 + KNO_3$, $Cu(NO_3)_2 + KNO_3 + HNO_3$, $CuSO_4$ + Seignettesalz, $K_2Cu(CO_3)_2$, Cupriacetat. Die Cuprihalogenide waren nicht zu gebrauchen, da sie durch metallisches Kupfer zu Cuproverbindungen reduziert werden.

In keiner von diesen Lösungen ist ein elektrolytisches Weiterwachsen des Kugelkristalls zu erreichen[1]), auch dann nicht, wenn die Lösungen durch Stickstoff vom Sauerstoff befreit wurden. In einigen Fällen war es zu beobachten, daß an dem von einem Glasrohr umgebenen Stiel des Kristalls kleine Flächen ({111}, {100}) sich entwickelten. Es ist aber anzunehmen, daß an diesen Stellen Cuproionen entstanden sind und das Entstehen von Flächen ermöglicht haben, da, wie weiter unten gezeigt wird, die Cuprosalzlösungen viel günstiger für die Zwecke der Wachstumsversuche sind.

Dieses Ergebnis ist nicht ganz unerwartet, denn keines der bisher untersuchten zweiwertigen Metalle (Zink[2]) und Cadmium[3])) erwies sich geeignet für die Wachstumsversuche. Ob dies eine allgemeine Erscheinung ist, mögen weitere Untersuchungen entscheiden.

b. Cuprosalzlösungen.

Cuprochloridlösungen: $CuCl$ löst sich unter Komplexbildung in überschüssigem KCl und anderen Chloriden. Zur Herstellung der Versuchslösungen wurde $CuCl$, das zur Entfernung des oberflächlich gebildeten basischen Cuprichlorids mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen wurde, in der ausgekochten Lösung des entsprechenden Metallchlorids gelöst. In einigen Versuchen wurde zur besseren Entfernung des gelösten Sauerstoffs längere Zeit Stickstoff durch die

---

[1]) Einzelheiten über die Abscheidungsart siehe in der Dissertation von E. Frankl (Budapest 1936). [2]) Kreuchen, K. H., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 161. [3]) Kardos, R. F., Diss., Budapest 1936.

Lösung geleitet, aber die in dieser Weise durchgeführten Versuche zeigten keinen Unterschied gegenüber denjenigen mit nur ausgekochten Lösungen.

Die aus Kaliumcuprochloridlösungen (mit 20% KCl) gezüchteten Kristalle bestehen aus einem flachen Tetrakishexaeder, das in allen Fällen durch {111} abgestumpft ist. Das Tetrakishexaeder trat mit verschiedenen Indices auf, aber es war durch Variation der Konzentration der Lösung und der Stromdichte nicht festzustellen, auf welche Umstände dies zurückzuführen ist. Von den Tetrakishexaedern wurden folgende gefunden: {810}, {710}, {610}, {510}, {920}, {1940}. Auf einem und demselben Kristall erscheinen immer



Fig. 1. Kupferkristall aus einer Lösung von 0'3 norm. $CuCl$ + 20% KCl mit $I = 11 \cdot 10^{-5}$ A/cm² gewachsen. Links die Flächen eines Tetrakishexaeders mit dreieckigen Wachstumsschichten. Etwa 3fache Vergrößerung.

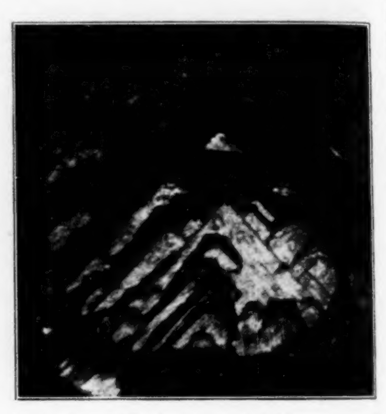


Fig. 2. Wachstumsschichten auf einer {710}-Fläche (aus 0'3 norm. $CuCl$ + 20% KCl gewachsen). Etwa 20fache Vergrößerung.

nur die Flächen von einem Tetrakishexaeder. An einem einzigen Kristall (unter 17) war statt eines Tetrakishexaeders das Ikositetraeder {711} zu beobachten.

Die Oktaederflächen sind eben, aber mehr oder weniger löchrig und bilden ziemlich scharfe Kanten mit dem Tetrakishexaeder. Die Flächen letzterer Form sind glänzend und glatt, zeigen aber zahlreiche dreieckige Wachstumsschichten, die alle von der Oktaederkante ausgehen (siehe Fig. 1 und 2). Die Seitenflächen dieser Schichten werden von der benachbarten Tetrakishexaederfläche gebildet. Die Entwicklung des Kristalls beginnt von der Oktaederfläche. Von da aus breiten

sich die Wachstumsschichten der Tetrakishexaederflächen aus. Im Anfangsstadium sind von letzteren nur die dem Oktaeder nahegelegenen Teile entwickelt, in der Mitte zwischen je vier Tetrakishexaederflächen (an der Stelle der nie auftretenden Hexaederfläche) ist die unveränderte Kugeloberfläche zu sehen. Später breiten sich die Flächen aus, aber eine gut entwickelte Ecke ist an dieser Stelle nie zu beobachten. Die normale Wachstumsgeschwindigkeit des Tetrakishexaeders ist kleiner als die von {111}.

Die günstigste Konzentration für die Entwicklung von schönen Flächen ist etwa 0·05 bis 0·3 norm. $CuCl$ und 20 % KCl, die günstigste Stromdichte $4 \cdot 10^{-5}$ bis $12 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

In salzsäurehaltigen Lösungen wachsen die Einkristalle nur dann regelmäßig, wenn außerdem noch KCl in genügender Konzentration vorhanden ist. In diesem Falle sind die Kristalle ähnlich denjenigen, die aus den salzsäurefreien Lösungen gewachsen sind. An einem Kristall ist der sonst nicht vorkommende Fall zu beobachten, daß an ein- und demselben Individuum zwei Tetrakishexaeder auftreten ({610} und {810}), und zwar so, daß je vier die Stelle der Würfelfläche einnehmende Flächen zu einer Form gehören. An diesem Kristall sind auch rauhe {110}-Flächen vorhanden. In den salzsäurehaltigen sowie auch in den $MgCl_2$ und $CaCl_2$ enthaltenden Lösungen kommt es öfters vor, daß das Tetrakishexaeder durch ein ähnlich flaches Ikositetraeder ersetzt ist. Es wurden Formen mit den Indices {711}, {1111}, {1123}, {3122} beobachtet. Es ist aber nicht gelungen festzustellen, welchen Umständen das Auftreten des Ikositetraeder zuzuschreiben ist.



Fig. 3. Kupferkristall (Lösung: 0·1 norm. $CuCl$ + 20 % $CaCl_2$). Rechts und links {111}, oben und unten {510}. 3fache Vergrößerung.

Schöne Kristalle sind auch aus Lösungen zu erhalten, die $CuCl$ in 20 %igen $MgCl$ bzw. $CaCl_2$ enthalten (siehe Fig. 3). Diese Kristalle zeigen immer {111}, manchmal glatt und glänzend mit unregelmäßig begrenzten Wachstumsschichten, und einen der obenerwähnten Tetrakishexaeder oder Ikositetraeder. Die letzteren sind gut entwickelt, glänzend glatt, mit den bereits beschriebenen Wachstumsschichten.

Versuche aus Lösungen, die neben $CuCl$, H_4NCl, H_3N oder $AlCl_3$ enthielten, ergaben immer schwammige oder kleinkristalline Abscheidung.

In **Cuprobromidlösungen** sind nur in Gegenwart von Kaliumbromid (etwa 30 bis 40%) gut ausgebildete Kristalle zu züchten. Diese Kristalle unterscheiden sich von den aus Chloridlösungen erhaltenen dadurch, daß außer dem Oktaeder und Tetrakishexaeder auch das Rhombendodekaeder immer erscheint (siehe Fig. 4). An den einzelnen Kristallen treten auch hier ohne ersichtlichen Zusammenhang mit den Versuchsbedingungen verschiedene Tetrakishexaeder auf: {310}, {430}, {520}, {540}, {720}, {730}, {830}. Wie man sieht, sind diese weniger flach, als diejenigen der aus Chloridlösungen gezüchteten Kristalle. Von den Flächen sind die {111} am schönsten entwickelt, sie sind etwa kreisförmig, glänzend glatt, aber etwas gewölbt. Sie haben keine sichtbaren Wachstumsschichten. Die {110}-Flächen sind ebenfalls glänzend, zeigen aber eine Streifung parallel der Tetrakishexaederkante. Die Tetrakishexaederflächen weisen ziemlich dicke dreieckige Wachstumsschichten auf, die an der {110}-Kante beginnen. In einigen Fällen sind neben der flachen Tetrakishexaeder kleine Flächenstücke von einem viel steileren ({430} oder {450}) vorhanden. Von den Kanten sind diejenigen zwischen {110} und $\{hk0\}$ ziemlich gut entwickelt, die übrigen sind aber nicht scharf ausgebildet. Die runden {111}-Flächen sind scharf, aber mit unregelmäßiger Begrenzungslinie von der Umgebung abgegrenzt. Auch hier ist die normale Wachstumsgeschwindigkeit des Tetrakishexaeders bzw. Ikositetraeders kleiner als die der übrigen Formen.



Fig. 4. Kupferkristall aus 0·4 norm. $CuBr + 38\%$ KBr Lösung, mit $I = 5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² gewachsen. In der Mitte {730}, an den Ecken {111}, an den Seiten bzw. oben und unten {110}. 4fache Vergrößerung.

Am günstigsten für die Wachstumsversuche erwiesen sich Lösungen von der Konzentration 0·1 bis 0·4 norm. an $CuBr$ und Stromdichten von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ A/cm², also etwas kleiner als bei den Chloridlösungen.

Es wurden auch Versuche in den Komplexsalzlösungen von Kaliumcuprojodid und Kaliumcuprocyanid angesetzt, aber in diesen Lösungen war unter keinen Bedingungen ein regelmäßiges Kristallwachstum zu erreichen; es entstanden entweder kleine mit dem Kugelkristall gleich-orientierte Kristalle oder es erfolgte eine gleichmäßige bzw. schwammige Abscheidung.

Die Stromspannungskurven.

Es wurden auch die Stromspannungskurven an Einkristallkathoden in den Versuchslösungen bestimmt. Die Versuchsanordnung war dieselbe, die ERDEY-GRÚZ und KARDOS[1]) beschrieben. Als Tastelektrode diente eine elektrolytisch verkupferte Kupferspirale. Es wurden die folgenden Lösungen untersucht: 0·02 norm. und 0·3 norm. $CuCl + 20\%$ KCl, 0·02 norm. und 0·3 norm. $CuBr + 40\%$ KBr (Fig. 5), 0·02 norm. und 0·1 norm. $CuJ + 30\%$ KJ.

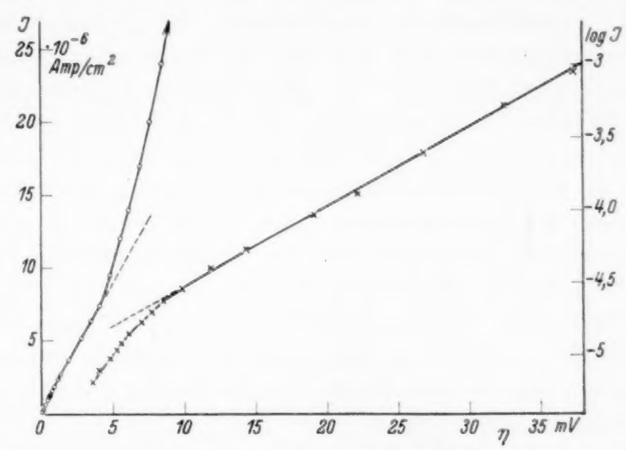


Fig. 5. Stromspannungskurve einer Kupfereinkristall-Kathode in 0·02 norm. $CuBr + 40\%$ KBr. Die Elektrode wurde vorher über Nacht mit $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² elektrolysiert. Links J gegen η (○), rechts $\log J$ gegen η (×) aufgetragen.

Die Stromspannungskurven, die in allen oben erwähnten Versuchslösungen ähnlich sind, zeigen keinen einheitlichen Charakter. Bei kleinen Überspannungen bis zu etwa 3 bis 5 mV ($2 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) ändert sich die Überspannung (η) etwa linear mit der Stromdichte (J). Bei etwas größerer Überspannung biegt aber die

[1]) ERDEY-GRÚZ, T. und KARDOS, R. F., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 262.

Kurve um und nimmt einen Verlauf an, der eher einer linearen Abhängigkeit der Überspannung von dem Logarithmus der Stromdichte entspricht. Das Umbiegen erfolgt bei um so niedrigerer Stromdichte, je konzentrierter die Lösung ist. Das Gebiet des regelmäßigen Kristallwachstums fällt in das zweite Gebiet der Stromspannungskurve.

Die Stromspannungskurve scheint also in zwei Teile zu zerfallen, was dafür spricht, daß an der Kathode zwei Vorgänge ablaufen: der eine, bei dem die Ionennachlieferung geschwindigkeitsbestimmend ist, überwiegt bei niedriger Stromdichte und Überspannung, der andere, bei dem die Entladung der Ionen geschwindigkeitsbestimmend ist, behält bei größeren Stromdichten und Überspannungen die Oberhand.

Besprechung der Ergebnisse.

An den aus Cuprochlorid gewachsenen Kristallen erscheinen Oktaeder, Tetrakishexaeder oder Ikositetraeder (ausnahmsweise auch Rhombendodekaeder). Die aus den Bromidlösungen gewachsenen Kristalle unterscheiden sich nur sofern von den eben besprochenen, daß das Rhombendodekaeder immer auftritt und die Tetrakishexaeder und Ikositetraeder steiler sind. Wie man sieht, treten auch hier nicht alle von der Stranskischen Theorie vorausgesehenen Flächen[1]) auf. Wenn man diese Ergebnisse mit denen für Silberkristalle erhaltenen vergleicht, so sieht man, daß in Bromidlösungen bei letzteren Oktaeder, Tetrakishexaeder und Ikositetraeder auftreten, nur haben die beiden letzten Formen gut definierte Indices ({720}, {211}) und erscheinen nebeneinander, während sie beim Kupfer wechselnde Indices zeigen und zugleich nur die eine Form von den beiden auftritt. Charakteristisch ist das vollkommene Fehlen der Würfelflächen, welche nach Stranski bei freiem Wachstum die ausgedehntesten sein sollten. Die aus Cuprochloridlösungen erhaltenen Kristalle zeigen Ähnlichkeit mit den aus $AgCl + H_4NCl$-Lösung erhaltenen Kristallen, an denen {111} und {510} auftreten.

Die Abweichungen von der Stranskischen Theorie sind auch hier auf die Adsorption der Bestandteile der Lösung zurückzuführen. Die Tatsache, daß unter scheinbar gleichen Bedingungen Formen mit etwas verschiedenen Indices auftreten, steht damit im Zusammenhang,

[1]) Stranski, I. N. und Kaischew, R., Z. Kristallogr. **78** (1931) 382. Siehe auch Erdey-Grúz und Kardos, loc. cit.

daß die Cuprosalze sehr leicht oxydiert werden (auch an der Anode entstehen Cupriionen) und die während der langen Versuchsdauer so entstandenen Cupriionen verschiedene basische und komplexe Salze bilden, die dann an der Oberfläche des wachsenden Kristalls adsorbiert werden und kleine aber unkontrollierbare Änderungen in den Abscheidungsenergien hervorrufen. Diese Änderungen der Abscheidungsenergien bedingen dann die Variation der Formen.

Die Arbeit wurde aus den Mitteln der ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. Dr. B. MAURITZ sind wir für die Überlassung eines Reflexionsgoniometers zum Danke verpflichtet.

Budapest, Institut für Experimentalchemie und physikalische Chemie der kgl. ung. Peter-Pázmány-Universität.

Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Pentensäureester.

Von

Edmund Schjånberg.

(Eingegangen am 29. 12. 36.)

Wie in einer früheren Abhandlung werden in dieser Arbeit die Verbrennungswärmen und die Molekularrefraktionen der D-, H_α-, H_β- und H_γ-Linien von den Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, sekundären Propyl- und sekundären Butylestern der Valeriansäure und drei Pentensäuren bestimmt.

Die Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung wird berechnet, und ein konstitutiver Einfluß wird nachgewiesen. Die Spaltungsenergie hat ihren größten Wert, wenn die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stellung, und ihren kleinsten Wert, wenn die Doppelbindung in der $\gamma\delta$-Stellung zu der Carboxylgruppe steht. Die Verbindungen mit der Doppelbindung in der $\beta\gamma$-Stellung nehmen eine Zwischenstellung ein. Mit wachsenden Alkylgruppen in der Alkoholkomponente wird die Spaltungsenergie kleiner. Dieser Gang wird jedoch geringer, je höher man in der betreffenden homologen Reihe kommt, und je weiter die Doppelbindung von der Carboxylgruppe entfernt ist.

Mit Hilfe der Molekularrefraktion werden die Refraktions- und Dispersionsinkremente der $(C=C)$-Bindung berechnet. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Verbindungen mit der Doppelbindung in der $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Stellung liegt vor, eine kleinere zwischen den letzteren und den Verbindungen mit der Doppelbindung in der $\gamma\delta$-Stellung.

Experimenteller Teil[1]).

Die Verbrennungsmethodik ist die in früheren Arbeiten[2]) verwendete, und wie vorher sind bei jeder Substanz acht Verbrennungen gemacht, auf zwei Gruppen verteilt. Zwischen den beiden ist eine Destillation vorgenommen worden. In der Tabelle 1 sind die Mittelwerte mit ihren mittleren Fehlern eingesetzt, nach $E = \pm\sqrt{\frac{[\Delta_i]^2}{n\cdot(n-1)}}$ berechnet.

[1]) Über die Herstellung und die Reinigung der Substanzen siehe eine spätere Abhandlung. [2]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 197; **175** (1936) 342.

Tabelle 1.

Substanz	Verbrennungswärmen in cal/g		Mittelwert in cal/g	
Valeriansäure[1]	6632·4 ± 1·6	6634·1 ± 2·3	6634 ± 1	(0·1 ‰)
Valeriansäure-äthylester[1]	7717·1 ± 3·9	7716·3 ± 0·8	7717 ± 2	(0·3 ‰)
Valeriansäure-propylester	8047·5 ± 0·4	8045·3 ± 1·3	8046·1 ± 0·9	(0·1 ‰)
Valeriansäure-butylester	8312·2 ± 3·4	8311·6 ± 1·1	8312 ± 1	(0·1 ‰)
Valeriansäure-isobutylester	8297·7 ± 3·0	8300·5 ± 1·0	8299 ± 2	(0·2 ‰)
Valeriansäure-sek. propylester	8027·7 ± 3·8	8026·3 ± 2·2	8027 ± 2	(0·2 ‰)
Valeriansäure-sek. butylester	8291·5 ± 2·7	8292·2 ± 1·2	8292 ± 1	(0·1 ‰)
Allylessigsäure[1]	6405·1 ± 3·6	6402·9 ± 3·9	6404 ± 3	(0·4 ‰)
Allylessigsäure-äthylester[2]	7531·6 ± 5·0	7534·0 ± 2·4	7533 ± 2	(0·3 ‰)
Allylessigsäure-propylester	7904·2 ± 4·0	7905·8 ± 1·2	7905 ± 2	(0·3 ‰)
Allylessigsäure-butylester	8182·2 ± 1·6	8186·1 ± 1·1	8185 ± 1	(0·1 ‰)
Allylessigsäure-isobutylester	8170·7 ± 4·7	8173·8 ± 2·7	8172 ± 2	(0·2 ‰)
Allylessigsäure-sek. propylester	7879·9 ± 1·6	7877·4 ± 2·3	7878 ± 1	(0·2 ‰)
Allylessigsäure-sek. butylester	8158·8 ± 3·0	8159·7 ± 1·3	8159 ± 1	(0·1 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure[2]	6394·5 ± 1·4	6392·6 ± 6·1	6394 ± 2	(0·4 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-äthylester	7522·8 ± 2·7	7523·8 ± 2·1	7523 ± 2	(0·3 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-propylester	7894·0 ± 1·8	7892·3 ± 2·3	7893 ± 2	(0·3 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-butylester	8173·5 ± 4·1	8175·7 ± 1·7	8175 ± 2	(0·2 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-isobutylester	8160·6 ± 1·5	8157·3 ± 2·6	8159 ± 2	(0·2 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-sek. propylester	7861·5 ± 2·5	7863·0 ± 1·2	7862 ± 1	(0·1 ‰)
β-Äthylidenpropionsäure-sek. butylester	8148·2 ± 3·4	8151·0 ± 1·6	8150 ± 2	(0·2 ‰)
Propylidenessigsäure[2]	6365·3 ± 2·5	6365·8 ± 1·7	6366 ± 2	(0·3 ‰)
Propylidenessigsäure-äthylester	7505·2 ± 6·0	7506·8 ± 5·3	7506 ± 3	(0·4 ‰)
Propylidenessigsäure-propylester	7878·4 ± 3·8	7875·0 ± 3·6	7876 ± 3	(0·3 ‰)
Propylidenessigsäure-butylester	8161·1 ± 1·4	8162·1 ± 2·8	8162 ± 2	(0·2 ‰)
Propylidenessigsäure-isobutylester	8145·3 ± 0·7	8142·4 ± 2·1	8144 ± 1	(0·1 ‰)
Propylidenessigsäure-sek. propylester	7845·9 ± 2·5	7844·1 ± 3·4	7845 ± 3	(0·4 ‰)
Propylidenessigsäure-sek. butylester	8139·0 ± 1·1	8137·0 ± 2·5	8138 ± 1	(0·1 ‰)

Die Brechungskoeffizienten und die Dichten der Substanzen sind wie früher bestimmt[3]). In der Tabelle 2 sind diese und die aus diesen

[1]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Hw. II. Berlin 1923. S. 1587. [2]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Erg.-Bd. I. Berlin 1927. S. 866. [3]) SCHJÅNBERG, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 342.

Tabelle 2.

Substanz	Verbrennungswärme in kcal/Mol	Verdampfungswärme	Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz	Atomare Bildungswärme
Valeriansäure	676·6	10·5 [1]	687·1	1501·8
Valeriansäure-äthylester	1003·2	9·0	1012·2	2005·3
Valeriansäure-propylester	1158·7	9·5	1168·2	2263·6
Valeriansäure-butylester	1313·4	9·9	1323·3	2522·8
Valeriansäure-isobutylester	1311·3	9·8	1321·1	2525·0
Valeriansäure-sek. propylester	1156·0	9·2	1165·2	2266·6
Valeriansäure-sek. butylester	1310·2	9·7	1319·9	2526·2
Allylessigsäure	640·4	—	—	—
Allylessigsäure-äthylester	964·2	9·0	973·2	1874·3
Allylessigsäure-propylester	1122·5	9·5	1132·0	2129·8
Allylessigsäure-butylester	1276·9	9·9	1286·8	2389·3
Allylessigsäure-isobutylester	1274·9	9·8	1284·7	2391·4
Allylessigsäure-sek. propylester	1118·7	9·2	1127·9	2133·9
Allylessigsäure-sek. butylester	1272·9	9·6	1282·5	2393·5
β-Äthylidenpropionsäure	639·4	—	—	—
β-Äthylidenpropionsäure-äthylester	962·9	9·2	972·1	1875·4
β-Äthylidenpropionsäure-propylester	1120·8	9·6	1130·4	2131·4
β-Äthylidenpropionsäure-butylester	1275·4	10·0	1285·4	2390·7
β-Äthylidenpropionsäure-isobutylester	1272·9	9·8	1282·7	2393·4
β-Äthylidenpropionsäure-sek. propylester	1116·4	9·3	1125·7	2136·1
β-Äthylidenpropionsäure-sek. butylester	1271·5	9·7	1281·2	2394·9
Propylidenessigsäure	636·6	—	—	—
Propylidenessigsäure-äthylester	960·8	9·3	970·1	1877·4
Propylidenessigsäure-propylester	1118·4	9·8	1128·2	2133·6
Propylidenessigsäure-butylester	1273·4	10·4	1283·8	2392·3
Propylidenessigsäure-isobutylester	1270·5	10·0	1280·5	2395·6
Propylidenessigsäure-sek. propylester	1114·0	9·5	1123·5	2138·3
Propylidenessigsäure-sek. butylester	1269·6	9·9	1279·5	2396·6

[1]) Brown, J. chem. Soc. London **83** (1903) 987.

Tabelle 2.

d_4^{20}	Brechungsindex (20·0°)				Molrefraktion (20·0°)			
	n_D	n_α	n_β	n_γ	M_D	M_α	M_β	M_γ
0·9459	1·4100	1·40805	1·41527	1·41911	26·738	26·626	27·040	27·259
0·8744	1·4003	1·39882	1·40567	1·40952	36·096	35·978	36·524	36·829
0·8699	1·4065	1·40482	1·41174	1·41575	40·742	40·593	41·204	41·557
0·8678	1·4123	1·41047	1·41756	1·42160	45·374	45·196	45·882	46·270
0·8625	1·4099	1·40795	1·41505	1·41907	45·418	45·228	45·920	46·310
0·8579	1·4009	1·39917	1·40606	1·40995	40·808	40·653	41·272	41·620
0·8605	1·4081	1·40608	1·41305	1·41714	45·348	45·150	45·833	46·231
0·9809	1·4290	1·42594	1·43517	1·44011	26·299	26·136	26·629	26·892
0·9010	1·4153	1·41316	1·42154	1·42636	35·625	35·463	36·094	36·455
0·8929	1·4199	1·41752	1·42585	1·43076	40·269	40·069	40·768	41·178
0·8877	1·4241	1·42163	1·42998	1·43488	44·888	44·660	45·432	45·883
0·8812	1·4210	1·41858	1·42691	1·43177	44·930	44·705	45·482	45·934
0·8804	1·4138	1·41154	1·41971	1·42436	40·312	40·126	40·825	41·219
0·8812	1·4200	1·41767	1·42590	1·43060	44·837	44·620	45·388	45·826
0·9849	1·4349	1·43203	1·44174	1·44743	26·507	26·354	26·868	27·167
0·9077	1·4211	1·41868	1·42738	1·43244	35·794	35·614	36·261	36·635
0·8972	1·4240	1·42178	1·43033	1·43528	40·418	40·233	40·945	41·355
0·8914	1·4280	1·42569	1·43425	1·43919	45·062	44·849	45·635	46·087
0·8838	1·4245	1·42224	1·43074	1·43581	45·125	44·915	45·704	46·172
0·8859	1·4190	1·41675	1·42525	1·43030	40·511	40·320	41·040	41·465
0·8830	1·4233	1·42113	1·42951	1·43447	45·054	44·851	45·636	46·090
0·9886	1·4510	1·44743	1·46008	1·46783	27·254	27·067	27·727	28·128
0·9086	1·4300	1·42706	1·43757	1·44394	36·420	36·201	36·977	37·445
0·8998	1·4332	1·43036	1·44052	1·44673	41·064	40·829	41·667	42·177
0·8943	1·4368	1·43390	1·44394	1·44988	45·720	45·456	46·370	46·906
0·8874	1·4337	1·43081	1·44087	1·44638	45·790	45·524	46·448	46·950
0·8880	1·4278	1·42529	1·43531	1·44103	41·157	40·946	41·787	42·264
0·8878	1·4334	1·43041	1·44012	1·44612	45·742	45·467	46·359	46·907

berechneten Molekularrefraktionen zu finden. Außerdem sind in derselben Tabelle die Siedepunkte bei 1 Atm. Druck, die Verbrennungswärmen in kcal/Mol ausgedrückt und mit SCHOORLS rationellen Atomgewichten berechnet, die Verdampfungswärmen (aus TROUTONS Regel berechnet), die Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen und die aus diesen berechneten atomaren Bildungswärmen angeführt.

Bei dem Vergleich der Verbrennungswärmen der normalen Ester, der sekundären und Isoester findet man, daß die Verbrennungswärmen der erstgenannten konsequent größer sind als die der beiden letzten Estergruppen. Außerdem zeigt sich, daß die Verbrennungswärmen der $\alpha\beta$-ungesättigten Ester am kleinsten und die der $\gamma\delta$-ungesättigten am größten sind. Das war auch der Fall bei den chlorsubstituierten Estern, indem die Verbrennungswärmen der α-chlorsubstituierten Ester kleiner als die der β- und γ-chlorsubstituierten waren.

Analog mit dem Verhalten bei den Verbrennungswärmen liegt auch ein Unterschied zwischen dem Brechungs- und Dispersionsvermögen der normalen, sekundären und Isoester vor. Auch die Stellung der Doppelbindung in den Molekülen ist von Bedeutung.

Statt die Verbrennungswärmen und Refraktionsdaten direkt zu vergleichen, rechne ich wie vorher mit der Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung und dem Brechungs- und Dispersionsinkrement derselben Bindung.

Theoretischer Teil.

Die Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung.

Die Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(C=C) = (C-C) - 2\ (C-H) - (A_g - A_u),$$

wo die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie in der früheren Arbeit haben[1]). Als Werte für $(C-C)$ und $(C-H)$ habe ich 74·0 bzw. 92·0 kcal verwendet. Sie sind aus den Verbrennungswärmen der Ester der Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäuren berechnet. Tabelle 3 enthält die so berechneten Spaltungsenergien der $(C=C)$-Bindung in kcal.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Spaltungsenergie ihren größten Wert hat, wenn die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stellung, und ihren kleinsten, wenn sie in der $\gamma\delta$-Stellung zur Carboxylgruppe

[1]) loc. cit., S. 344.

Tabelle 3.

Ester	Propylidenessigsäure CH_3CH_2CH $=CHCOOH$	β-Äthylidenpropionsäure CH_3CH $=CHCH_2COOH$	Allylessigsäure CH_2 $=CHCH_2CH_2COOH$
Äthyl	130·1	128·1	127·0
Propyl	128·0	125·8	124·2
Butyl	127·5	125·9	124·5
Isobutyl	128·6	126·4	124·4
sekundäres Propyl	129·7	127·5	125·3
sekundäres Butyl	128·4	126·7	125·4

steht. Die Differenz in den Spaltungsenergien zwischen den $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Estern ist kleiner als die zwischen den $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten. Die Spaltungsenergie, die bei den $\gamma\delta$-ungesättigten Estern erhalten wird, ist etwa dieselbe, mit welcher man für eine Doppelbindung in z. B. ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer Doppelbindung errechnet, nämlich 125 kcal. In den homologen Reihen der Ester der Propylidenessigsäure und der β-Äthylidenpropionsäure erhält man einen deutlich fallenden Gang, einen Gang, der verschwindet, wenn die Doppelbindung in der $\gamma\delta$-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Die mittleren Fehler sämtlicher Spaltungsenergien sind etwa 0·4 bis 0·6 kcal.

Die Brechungs- und Dispersionsinkremente der ($C = C$)-Bindung.

Wie in der früheren Arbeit habe ich die Brechungs- und Dispersionsinkremente der Doppelbindung berechnet. Mit denselben Bezeichnungen wie früher erhält man das Brechungsinkrement[1])

$$\mathsf{F} = (M_u - M_g) + 2\,H.$$

Tabelle 4 enthält die so berechneten Inkremente für die D-, H_α-, H_β- und H_γ-Linien und die Dispersionsinkremente $H_{\beta-\alpha}$ und $H_{\gamma-\alpha}$. Es ist kein Gang innerhalb der homologen Reihen vorhanden.

Aus der Tabelle geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Inkremente ihre höchsten Werte haben, wenn die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Die Ursache hierzu ist unter anderen, daß eine Konjugation einer Äthylen- und einer Carbonylbindung vorliegt. Dann sollte man allerdings erwarten, daß,

[1]) loc. cit., S. 346.

Tabelle 4.

Substanz	D	H_α	H_β	H_γ	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
Propylidenessigsäure	2·716	2·625	2·917	3·113	0·292	0·488
Norm. Ester von Propylidenessigsäure	2·531	2·424	2·698	2·868	0·274	0·444
Iso- und sek. Ester von Propylidenessigsäure	2·572	2·485	2·755	2·894	0·270	0·409
β-Äthylidenpropionsäure	1·969	1·912	2·058	2·152	0·146	0·240
Norm. Ester von β-Äthylidenpropionsäure	1·887	1·827	1·974	2·051	0·147	0·224
Iso- und sek. Ester von β-Äthylidenpropionsäure	1·906	1·870	2·015	2·101	0·145	0·231
Allylessigsäure	1·761	1·694	1·819	1·877	0·125	0·183
Norm. Ester von Allylessigsäure	1·723	1·659	1·791	1·864	0·132	0·205
Iso- und sek. Ester von Allylessigsäure	1·704	1·659	1·788	1·855	0·129	0·196

wenn die Doppelbindung nach der $\beta\gamma$-Stellung verschoben werde, die aus Eisenlohrs Atomrefraktionen berechneten Inkremente erhalten werden sollten. Das ist aber nicht der Fall. Auch die $\beta\gamma$-ungesättigten Ester haben zu hohe Inkremente. Es muß also auch bei diesen Estern eine gewisse Wirkung zwischen der Carbonylgruppe und der $(C=C)$-Bindung vorliegen. Dies ging auch aus der Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung hervor. Erst wenn die Doppelbindung in der $\gamma\delta$-Stellung steht, findet man ungefähr die aus Eisenlohrs Atomrefraktionen berechneten Inkremente. Diese sind nämlich für die verschiedenen Linien:

die D-Linie 1·733
,, H_α- ,, 1·686
$H_{\beta-\alpha} = 0·138$
,, H_β- ,, 1·824
$H_{\gamma-\alpha} = 0·207$
,, H_γ- ,, 1·893.

Der Unterschied in den Brechungs- und Dispersionsinkrementen ist deutlich größer zwischen den $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten als zwischen den $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Estern.

Die Inkremente der normalen Ester sind von denen der anderen nur verschieden, wenn die Doppelbindung in $\alpha\beta$- oder $\beta\gamma$-Stellung zur Carboxylgruppe steht.

Zusammenfassung.

Die Resultate dieser Abhandlung und die der Arbeit über die Crotonsäureester stimmen im großen und ganzen mit denen überein, die ich bei meinen Untersuchungen über die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten der chlorsubstituierten Ester fand. Demzufolge muß eine Feldwirkung zwischen der *(C=C)*-Bindung oder *(C–Cl)*-Bindung und der Carbonylbindung vorhanden sein, und die gegenseitige Wirkung muß mit zunehmender Entfernung zwischen den beiden Bindungen oder den beiden polaren Gruppen abnehmen. Die Wirkung scheint aufzuhören, wenn das Chlor in γ-Stellung und die *(C=C)*-Bindung in $\gamma\delta$-Stellung zur Carbonylgruppe steht. [Die Spaltungsenergien, die Bindungskonstanten der *(C–Cl)*-Bindung und die Inkremente der *(C=C)*-Bindung haben normale Werte.]

Außerdem liegt ein Gang in den Spaltungsenergien innerhalb der verschiedenen homologen Reihen vor, der ebenfalls verschwindet, wenn das Chlor oder die *(C=C)*-Bindung in γ- bzw. $\gamma\delta$-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Das sollte bedeuten, daß die Feldwirkung zwischen den polaren Gruppen [*Cl* und *CO* oder *(C=C)* und *CO*] auch von der Größe des Alkoholradikals abhängig ist.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale.

III. Über Beziehungen zwischen Redoxpotentialen und Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Gustaf Holst.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 36.)

1. Es werden Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der reversiblen Dunkelreaktionen: Methylenblau (*Mb*) + Phenylhydrazinsulfonat (*Red*) $\underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}}$ Leukomethylenblau (*Lmb*) + Benzoldiazosulfonat (*Ox*) und den Redoxpotentialen der reagierenden Systeme in sauren wässerigen Lösungen durch kinetische Messungen festgestellt.

2. Es zeigt sich, daß die Änderungen der beiden Geschwindigkeitskonstanten (bei konstanter Temperatur und konstanter *Mb*- bzw. *Lmb*-Konzentration) mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung sehr verschieden sind.

3. Während die Änderung von k_1 sich über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt und eine fast vollständige Konformität mit derjenigen der Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_2$ aufweist, ist die Änderung von k_2 ganz klein, die „kinetische Symmetrie“ des Gleichgewichtes (im Sinne O. Dimroths) in bezug auf Affinitätsänderungen bei konstanter Temperatur ist somit sehr niedrig.

4. Es wird bei $p_H \approx 5{\cdot}2$ ein Minimum von k_1 gefunden, entsprechend einem niedrigsten Wert des *Mb*—*Lmb*-Potentials (E_0''), bezogen auf eine H_2-Elektrode von 1 Atm. Druck in derselben Lösung.

5. Die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration um 1 Zehnerpotenz bei $p_H \approx 3$, entsprechend einer Vergrößerung der Redoxpotentialdifferenz (ΔE_0) um 0·03 Volt, verursacht eine Erhöhung von k_1 um ebenfalls rund 1 Zehnerpotenz, entsprechend einer Senkung der Aktivierungsenergie von 1·4 kcal bei $T = 300^\circ$. Dieselbe Änderung wird durch eine Temperaturerhöhung von etwa 30° erhalten, entsprechend einer Aktivierungswärme von etwa 14 kcal.

6. Es wird auf die Möglichkeit spezifischer und unspezifischer Aktivierungsvorgänge hingewiesen. Die Spezifität, entsprechend der verschiedenen Reaktionsträgheit, dürfte in erster Linie an den Elektronenaffinitäten, d. h. an den spektralen Lagen der Absorption, der sowohl dunkelchemisch als photochemisch wirksamen chromophoren Gruppen der Wasserstoffakzeptoren (*Mb* und *Ox*) geknüpft sein.

Einleitung.

Als Fortsetzung der früheren elektrometrischen und optischen Untersuchungen[1]) über das „gekoppelte“[2]) Dunkelgleichgewicht zwi-

[1]) Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 1 bis 19; **175** (1935) 99 bis 126.
[2]) Das Wort gekoppelt soll hier in dem Sinne gedeutet werden, daß das thermo-

schen den Redoxsystemen: $C_6H_5NH\cdot NHSO_3^- - C_6H_5N : NSO_3^-$ und Methylenblau – Leukomethylenblau in sauren wässerigen Lösungen, und speziell in 0·010 norm. HCl, $p_H = 2·0$, werden in dieser Arbeit reaktionskinetische Messungen durchgeführt. Durch diese erhalten wir Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen den Redoxpotentialen der reagierenden Systeme und den Geschwindigkeitskonstanten, bzw. zwischen der Änderung der freien Energie und der Aktivierungsenergie der entgegengesetzten Reaktionen. Die nähere Kenntnis der Dunkelreaktionen ist außerdem von wesentlicher Bedeutung für das Studium der antagonistischen photochemischen Prozesse, die sich bei der Lichtabsorption durch die beiden im sichtbaren Spektralgebiete photoaktiven Komponenten, *Mb* und *Ox*, abspielen und worüber später berichtet wird.

Die Ausgangspunkte für diese Versuche waren zwei Beobachtungen. Einerseits der Umstand, daß die Redoxpotentiale der Systeme eine mit der Wasserstoffionenkonzentration verschiedene Änderung haben, und zwar so, daß das *Red*–*Ox*-Potential (E_0') davon unabhängig ist, während das *Mb*–*Lmb*-Potential (E_0'') mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration im sauren Gebiet zuerst bis zu einem bestimmten Minimalwert sinkt und dann gegen positivere Werte steigt[1]). Da nun die Potentialkurven einander in zwei Punkten schneiden (ungefähr bei $p_H \approx 3$ bzw. bei $p_H \approx 7·5$), so folgt daraus, daß die Differenz $E_0'' - E_0' = \Delta E_0$ zuerst ($p_H < 3$) positiv, dann ($3 < p_H < 7·5$) negativ und schließlich wieder ($p_H > 7·5$) positiv ist. In den beiden Schnittpunkten ($p_H \approx 3$ bzw. 7·5) ist $\Delta E_0 = 0$. Da nun die Änderung der freien Energie (ΔF) proportional ΔE_0 ist, so geht daraus hervor, daß wir durch die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration auch die Änderung der freien Energie und die Gleichgewichtslage innerhalb erheblicher, von den Redoxpotentialen vorgeschriebenen Grenzen verändern können.

Andererseits war in mehreren Versuchen festgestellt[2]), daß die Geschwindigkeit der Reaktion: $Mb + Red \rightarrow Lmb + Ox$ eine stark ausgeprägte Änderung mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung aufweist, und zwar derart, daß sie im sauren Gebiet zuerst bis zu einem

dynamische Gleichgewicht, entsprechend einem bestimmten Redoxpotential, in dem reaktionsträgen System sich erst durch Koppelung mit dem katalysierenden Farbstoffsystem mit meßbarer Geschwindigkeit einstellt.

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 12, Fig. 2. [2]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 101, Fußnote.

gewissen Minimalwert abnimmt und dann in den schwach alkalischen Lösungen wieder ansteigt.

Dieser anscheinend eng verknüpfte Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität gab den Anstoß, die Verhältnisse quantitativ zu erforschen.

Die experimentelle Untersuchung der Dunkelreaktionen.

Prinzipiell stehen bei den reaktionskinetischen Messungen wie bei den Gleichgewichtsmessungen zwei experimentelle Methoden zur Verfügung: die elektrometrische und die extinktiometrische. Die erste ist deshalb sehr geeignet, weil man mit dem Reaktionsgefäß ganz im Dunkeln arbeiten kann, ist aber, wenn eine größere Reihe von Versuchen angestellt werden soll, etwas umständlich. Die zweite Methode erfordert bei genauer Ausführung monochromatisches Licht kleiner Intensität, und ist in der Weise mit denselben zwei Apparaturen, die bei den photochemischen Versuchen verwendet sind, geprüft. Um bei verschiedenen Temperaturen schnell arbeiten zu können, habe ich mich jedoch in den folgenden Versuchen einer einfachen visuell-colorimetrischen Methode mit bekannten Vergleichslösungen bedient. Die Genauigkeit dieser sehr vereinfachten Versuchsmethodik ist naturgemäß sehr bescheiden, immerhin ist bei richtig getroffenen *Mb*-Konzentrationen und passender Schichtdicke die Leistungsfähigkeit des Auges befriedigend. Die *Mb*- bzw. *Lmb*-Konzentration war stets $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, diejenigen von *Red* bzw. *Ox* bewegten sich zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Dadurch wurden meßbare Geschwindigkeiten über ein sehr großes Temperatur- und p_H-Gebiet erhalten, und die untersuchten Reaktionen können fast ausnahmslos als pseudomonomolekulare angesehen werden. Wegen der früher[1]) hervorgehobenen Senkung des *Mb*—*Lmb*-Potentials bei der Erhöhung der Farbstoffkonzentration, ergibt sich die eigenartige Anomalie, daß die Geschwindigkeitskonstante k_1 mit steigender *Mb*-Konzentration abnimmt. Es wurde deshalb in allen Versuchen die Farbstoffkonzentration konstant gehalten. Das verwendete *Mb*-Präparat war von Kahlbaum bezogen und zweimal aus schwach salzsaurer Lösung umkristallisiert.

Die Versuchsgefäße waren kleine zylindrische Röhren von 10 cm Länge und $13{,}5 \pm 0{,}5$ mm Durchmesser. In jedem Rohr war 10 cm³ Reaktionsmischung bzw. Vergleichslösung. Um die Luft möglichst fernzuhalten, wurde die folgende Versuchstechnik benutzt: Die mit Stickstoff gut entlüftete *Red*- bzw. *Ox*-Lösung

[1]) Holst, G., Z. physik. Chem. **175** (1935) 123.

in den entsprechenden Elektrolyten (Volumen = 8 cm³) wurde in das Versuchsrohr eingeführt und in den Thermostaten eingehängt. Ein N_2-Strom (Bombenstickstoff, über Kupferdrehspäne von 500° und durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet) wurde noch während 10 bis 15 Minuten durchgeleitet. Dann wurde 2 cm³ der temperierten und luftfreien $5 \cdot 10^{-4}$ molaren *Mb*- bzw. *Lmb*-Lösung zugesetzt, der N_2-Strom abgedreht und die Mischungszeit bestimmt. Um die Diffusion des Luftsauerstoffes an die Oberfläche der Reaktionslösung zu verhindern, wurde eine 2 bis 3 mm dicke Schicht von reinem Paraffinöl aufgegossen und das Rohr durch einen Stopfen dicht geschlossen. Die Entfärbung bzw. Farbvertiefung wurde mit Hilfe der Vergleichslösungen zeitlich verfolgt. Es wurden zehn Vergleichslösungen folgender *Mb*-Konzentration verwendet: $(Mb) = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ und $10 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Für die Reaktion $Lmb + Ox \rightarrow Mb + Red$ wurden Lösungen von $Mb + Ox$ der entsprechenden Konzentrationen benutzt.

Wenn wir bei schwachem Tageslicht oder künstlicher Beleuchtung arbeiten und mit einer mittleren Wellenlänge des Lichtes von etwa 560 mμ rechnen, die ungefähr derjenigen der maximalen Empfindlichkeit des Auges ($\lambda \approx 555$ mμ) entspricht, und wenn wir ferner nach Messungen, die später veröffentlicht werden, mit einer molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten des Methylenblaus von rund $1 \cdot 10^4$ für $\lambda = 560$ mμ rechnen, so finden wir, daß bei 1 cm Schichtdicke, was ungefähr hier zutrifft, die Absorption sich von 90% bis 20% verändert, bei einer Änderung der *Mb*-Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Die Verhältnisse liegen also tatsächlich ziemlich günstig.

Messungen bei verschiedenen Temperaturen (0° bis 80°) wurden in den folgenden Lösungen angestellt: 0·100 norm. HCl, $p_H = 1·0$; 0·010 norm. HCl, $p_H = 2·0$; 0·001 norm. HCl, $p_H = 3·0$; 0·010 norm. CH_3COOH, 0·010 norm. CH_3COONa, $p_H = 4·6$. Daneben wurden auch einige Messungen in Pufferlösungen kleinerer Wasserstoffionenkonzentrationen vorgenommen, nämlich bei $p_H = 7·0$ (Phosphatpufferlösung) und bei $p_H = 9·4$ (Boratpufferlösung). In der letzten ist allerdings die Löslichkeit von *Lmb* (hier als freie Base vorhanden) so klein, daß eine Ausfällung schon bei Konzentrationen von der Größenordnung $\sim 10^{-5}$ Mol/Liter eintritt. Auf eine Untersuchung der Reaktion $Ox + Lmb \rightarrow Red + Mb$ unter den entsprechenden Bedingungen ist deshalb hier zu verzichten. Die entgegengesetzte Reaktion läßt sich aber, wenigstens in ihrem ersten Verlauf ziemlich gut studieren, und man findet eine wesentlich größere Geschwindigkeit als in den Acetat- und Phosphatpufferlösungen, wo $\Delta E_0 < 0$ ist, fast ebenso groß wie in 0·010 norm. HCl.

Wenn die Gleichgewichtslage nicht allzu extrem ist, d. h. wenn die entgegengesetzte Reaktion nicht zu schnell ist, kann man die Geschwindigkeitskonstante einfach aus einer Bestimmung der Halbierungszeit (τ) berechnen. Das geht sehr gut für die erste Reaktion in fast allen Lösungen, für die zweite Reaktion versagt das Verfahren nur bei der größten Wasserstoffionenkonzentration (0·100 norm. HCl), wo $k_1/k_2 \approx 100$ ist.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Konstanten lassen sich die Aktivierungswärmen q_1 und q_2 der Reaktionen

nach der ARRHENIUSschen Formel berechnen. Die Tabellen 1 bis 6 enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 1. $p_H = 1·0$. $(Red) = 1·10^{-3}$ Mol/Liter.

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$
0	10	69	1·84
20	2·5	280	2·45
40	0·68	1020	3·01

$\Delta E_0 = 0·06$ Volt. $q_1 = 11·5$ kcal.

Tabelle 2. $p_H = 2·0$. $(Red) = 1·10^{-3}$ Mol/Liter, $(Ox) = 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$	τ_2 min	k_2	$\log k_2$	k_1/k_2	$\log k_1/k_2$
0	130	5·3	0·72	120	0·58	−0·24	9·2	0·96
20	28	25	1·40	23	3·0	0·48	8·3	0·92
40	6·6	105	2·02	5·0	13·8	1·14	7·6	0·88
60	2·0	350	2·54	1·4	49	1·69	7·2	0·85
80	0·65	1070	3·03	0·42	165	2·22	6·5	0·81

$\Delta E_0 = 0·03$ Volt. $q_1 = 12·7$ kcal. $q_2 = 13·6$ kcal.

Tabelle 3. $p_H = 3·0$. $(Red) = 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, $(Ox) = 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$	τ_2 min	k_2	$\log k_2$	k_1/k_2	$\log k_1/k_2$
20	37	1·9	0·28	35	2·0	0·30	0·95	−0·022
40	8·2	8·5	0·93	7·7	9·0	0·95	0·94	−0·025
60	2·0	35	1·54	1·9	40	1·57	0·95	−0·024
80	0·55	125	2·10	0·58	130	2·08	1·04	0·018

$\Delta E_0 = 0$. $q_1 = 14·4$ kcal. $q_2 = 13·9$ kcal.

Tabelle 4. $p_H = 4·6$. $(Red) = 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. $(Ox) = 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$	τ_2 min	k_2	$\log k_2$	k_1/k_2	$\log k_1/k_2$
20	290	0·12	−0·92	35	2·0	0·30	0·060	−1·22
40	50	0·69	−0·16	7·7	9·0	0·95	0·077	−1·11
60	11	3·1	0·49	1·7	40	1·60	0·078	−1·11
80	2·9	12·0	1·08	0·53	130	2·11	0·092	−1·04

$\Delta E_0 = -0·035$ Volt. $q_1 = 15·7$ kcal. $q_2 = 14·3$ kcal.

Tabelle 5.

$p_H = 7·0$ $(Red) = 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$
20	125	0·55	−0·26
40	28	2·5	0·40
60	6·6	10·5	1·02
80	2·0	35	1·55

$q_1 = 14·3$ kcal.

Tabelle 6.

$p_H = 9·4$. $(Red) = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

$t°$ C	τ_1 min	k_1	$\log k_1$
20	42	16·5	1·22
40	10	69	1·84
60	2·8	250	2·40

$q_1 = 13·2$ kcal

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wenn wir die Geschwindigkeitskonstanten in logarithmischem Maßstabe darstellen — einerseits als Funktion der reziproken absoluten Temperatur und andererseits als Funktion von p_H — so tritt ein sehr bemerkenswerter Unterschied hervor (Fig. 1 und 2). Während k_2 sich nur wenig mit p_H ändert, unterliegt k_1 Variationen von Zehnerpotenzen. Es ist dabei interessant, daß die Variation von log k_1 mit p_H eine fast vollständige Kongruenz mit der E_0''- bzw. $\Delta E_0 - p_H$-Abhängigkeit aufweist. E_0' war ja von p_H unabhängig. Besonders lehr-

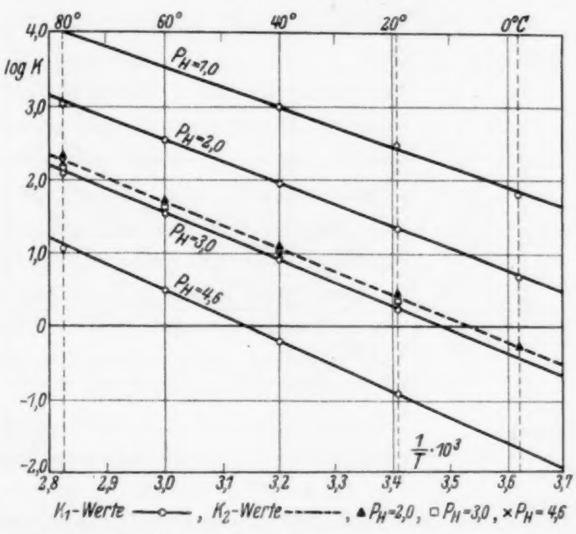


Fig. 1. Abhängigkeit der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten von der reziproken absoluten Temperatur im p_H-Gebiet 1·0 bis 4·6.

reich ist ein Vergleich der Aktivierungsenergie q_1 mit der Änderung der freien Energie ΔF der ersten Reaktion. Aus der linearen Variation von log k_1 im p_H-Bezirk 1 bis 3 folgt eine ebenfalls lineare Abhängigkeit der Aktivierungswärme von p_H, wenn wir den Bruchteil der effektiven Stöße zwischen den reagierenden Molekülen als von p_H unabhängig ansehen, was hier — wenigstens näherungsweise — berechtigt ist. Nun wissen wir aber aus den Redoxpotentialen, daß ΔF in diesem Bezirk eine lineare Abhängigkeit von p_H aufweist und wir erhalten eine einfache Relation:

$$\frac{d q_1}{d p_H} = - n_1 \cdot \frac{\partial(\Delta F)}{\partial p_H}$$

wo dq_1/dp_H diejenige Erhöhung der Aktivierungswärme ist, die von einer Veränderung $-\partial(\Delta F)/\partial p_H$ hervorgerufen wird. Die Größe des Faktors n_1 hängt in erster Linie vom Verhalten der Aktivierungswärme der entgegengesetzten Reaktion ab. Allgemein können wir für diese Größe analog schreiben:

$$\frac{dq_2}{dp_H} = +n_2 \cdot \frac{\partial(\Delta F)}{\partial p_H}.$$

Wenn nun, wie es hier der Fall ist, $n_2 \approx 0$ ist, so muß $n_1 \approx 1$ sein, damit der Beziehung $n_1 + n_2 = 1$ genügt wird, wenn die Variation der

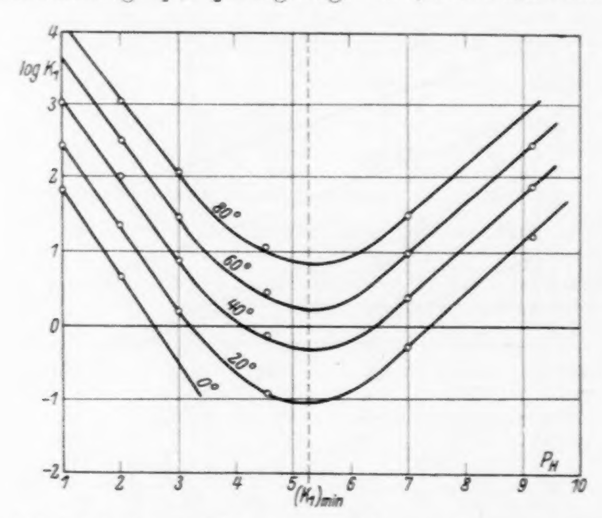


Fig. 2. p_H-Abhängigkeit von log k_1 bei verschiedenen Temperaturen. Minimum bei $p_H \approx 5{\cdot}2 \approx 1/2 \cdot (p_{k_1} + p_{k_2})$; p_{k_1} und p_{k_2} mit den Werten 5·85 und 4·52 sind die basischen Dissoziationsindices des Leukomethylenblaus nach W. M. Clark und Mitarbeitern [1]).

freien Energieänderung ΔF für die ganze Variation der Aktivierungsenergie wirklich verantwortlich sein soll. Wenn wir den Grenzfall idealer Symmetrie zweier Redoxreaktionen im Sinne O. Dimroths [2]) betrachten, so gilt $n_1 = n_2 = 0{\cdot}5$, was aber offenbar hier gar nicht eintrifft. Das Anwachsen der Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_2$ mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird also nicht durch ein gleichwertiges Wachsen bzw. Sinken der Werte von k_1 und k_2

[1]) Clark, W. M. und Mitarbeiter, Studies on oxidation-reduction, VIII, Methylene blue, S. 31, Reprint Nr. 1017, Public Health Reports. Washington 1925.
[2]) Dimroth, O., Z. angew. Ch. **46** (1933) 571 bis 576.

hervorgerufen, sondern größtenteils von der einseitigen Variation in k_1 bedingt.

Es ist von Interesse, die zahlenmäßige Variation von ΔF und q_1 mit p_H etwas näher zu untersuchen. Aus der Fig. 2 sehen wir, daß k_1 sich um rund 1 Zehnerpotenz verändert bei einer p_H-Änderung von eins im p_H-Bezirk 1 bis 3. Das bedeutet bei T^0 eine Änderung der Aktivierungswärme:

$$dq_1/dp_H = 4{\cdot}57 \cdot T \cdot 10^{-3} \text{ kcal pro } p_H\text{-Einheit.}$$

Für $T = 313°$ erhalten wir den Wert 1·43 kcal.

Bei einer graphischen Darstellung der gefundenen q_1- und q_2-Werte als Funktionen von p_H (Fig. 3), wird für dq_1/dp_H tatsächlich etwa 1·4 kcal erhalten. Die Variation in q_2 ist so klein, daß sie ganz innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche liegt. Nun muß ja sinngemäß die Wärmetönung $\Delta U = q_2 - q_1$ sein, und aus den identischen Temperaturkoeffizienten der Redoxpotentiale, d. h. aus $\partial(\Delta E_0)/\partial T = 0$, folgt direkt: $\delta q_1 = -\delta(\Delta F)$. Wir können diese wichtige Feststellung in folgende Worte kleiden: Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration für den reversiblen Prozeß: $Mb + Red \rightarrow Lmb + Ox$ im p_H-Bezirk 1 bis 4 ist in erster Linie zurückzuführen auf eine Senkung der Aktivierungsenergie um denselben Betrag wie die Erhöhung der freien Energieänderung des Prozesses. Aber wir können die Beziehungen noch etwas schärfer erfassen. Wir wissen nach den Potentialmessungen, daß $\partial E_0'/\partial p_H = 0$ ist, und demnach

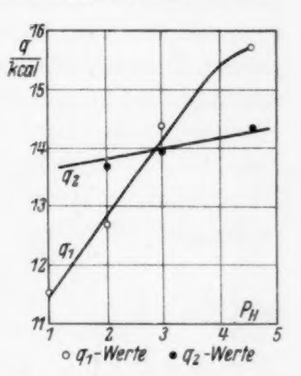


Fig. 3. Abhängigkeit der Aktivierungswärme von p_H.

$$\partial E_0''/\partial p_H = \partial(\Delta E_0)/\partial p_H = \text{const}\ \partial(\Delta F)/\partial p_H.$$

Es ist somit die Erhöhung des Redoxpotentials oder der Elektronenaffinität des Farbstoffes, die eine Senkung des „Aktivierungspotentials“, d. h. der zu überschreitenden Potentialschwelle, verursacht, und zwar numerisch um etwa denselben Betrag. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch das Studium der katalytischen Hydrierung des Methylenblaus mit gasförmigem Wasserstoff und Platinschwarz als Katalysator in sauren Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen.

Da wir es hier mit einer heterogenen Reaktion zu tun haben, gestatten die Versuche keine quantitativen Schlüsse, aber rein qualitativ ist auch hier eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration — trotz der großen Verschiedenheit der Wasserstoffdonatoren — festzustellen.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten zu diskutieren, die für die absoluten Größen der Aktivierungswärmen maßgebend sind. Für $p_H \approx 3$ entnehmen wir der Fig. 1 eine Änderung von $\log k_1$ und $\log k_2$ um rund eine Einheit bei einer Temperaturänderung von etwa 30°. Diese Temperaturänderung verursacht also ungefähr dieselbe Änderung der Geschwindigkeitskonstanten, wie wir es für $\log k_1$ bei einer p_H-Änderung von eins bei konstanter Temperatur im p_H-Gebiete 1 bis 3 gefunden haben. Wir können dieses Verhalten allgemein durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_{\Delta F} d\,T = \int_{(\Delta F)_1}^{(\Delta F)_2} \left(\frac{\partial \log k}{\partial (\Delta F)}\right)_T d\,(\Delta F).$$

Aus

$$\left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_{\Delta F} \sim \frac{q}{RT^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \log k}{\partial (\Delta F)}\right)_T \sim \frac{n}{RT}$$

folgt für $n \approx 1$:

$$q = T \cdot \frac{(\Delta F)_2 - (\Delta F)_1}{T_2 - T_1}.$$

Für $(\Delta F)_2 - (\Delta F)_1 = 1{\cdot}4$ kcal, $T_2 - T_1 = 30°$ und $T \approx 300°$ berechnet sich $q_1 \approx 14$ kcal. Je größer $\left(\frac{\partial \log k}{\partial (\Delta F)}\right)_T$ im Verhältnis zu $\left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_{\Delta F}$ ist, eine um so größere Rolle spielen die Redoxpotentiale der reagierenden Systeme für den Aktivierungsprozeß. Dem Wert $\Delta F = 1{\cdot}4$ kcal entspricht $\Delta E_0 = 0{\cdot}03$ Volt. Wir stellen somit fest, daß eine Erhöhung des *Mb*—*Lmb*-Potentials, bzw. ΔE_0, um 0·001 Volt bei $T \approx 300°$ etwa dieselbe Erhöhung der Konstante k_1 hervorruft, wie eine Temperaturerhöhung von 1°. Die Änderung von k_2 mit ΔE_0 ist dabei unwesentlich.

Es erhebt sich zuletzt die Frage: Wie kommt es, daß die Temperaturkoeffizienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten, ebenso wie diejenigen der Einzelredoxpotentiale, fast dieselben sind, während die Variationen mit der Wasserstoffionenkonzentration so überaus verschieden sind? Das ist vielleicht mit Hilfe der Vorstellung verschiedenartiger Aktivierungsvorgänge zu erklären. Der temperaturabhängige rein thermische Aktivierungsprozeß kann zunächst wesentlich in einer Erhöhung ungequantelter Translations- und

Rotationsenergie der Moleküle bestehen, und also relativ unspezifisch sein, während die andere Art von Aktivierung — die in erster Linie von den Elektronenaffinitäten der Wasserstoffakzeptoren abhängig und bei den photochemischen Prozessen ausschlaggebend ist — auf direkte Veränderungen der inneren gequantelten Elektron- und Kernschwingungsenergien beruht und deshalb in hohem Maße spezifisch sein muß. Wir kommen auf diese Fragen bei der Besprechung der photochemischen Reaktionen zurück.

Nachträgliche Bemerkung.

Herr Prof. Bodenstein war nach der Einsendung des Manuskriptes so liebenswürdig, mich auf einen wichtigen Punkt aufmerksam zu machen, der in der Abhandlung vielleicht nicht ganz klar hervortritt: Wenn die Reaktionskomponenten mit variierender Wasserstoffionenkonzentration ihre aktiven Formen durch Dissoziation, Hydrolyse oder dergleichen verändern können, wäre die Änderung der Geschwindigkeit durch wechselndes p_H auf ganz spezielle Gründe zurückzuführen, wodurch die Parallele mit der durch wechselnde T problematisch würde. Zu dieser Bemerkung möchte ich folgendes sagen.

Für den Farbstoff Methylenblau ist in dem ganzen untersuchten p_H-Gebiet keine Dissoziation vorhanden, sondern man wird nach den Untersuchungen von Clark und Mitarbeitern[1]) mit einer stark polaren Farbstoffkation (Thiazoniumion), vergleichbar z. B. mit dem Na-Ion, rechnen. Auch alle älteren Untersuchungen stützen durchaus diese Auffassung. So konnte A. Bernthsen[2]) die freie Farbstoffbase nur durch Verwendung von Silberoxyd erhalten. Jaubert[3]) fand nach den Leitfähigkeitsmessungen von Miolati das Chlorid ähnlich $NaCl$, und Pelet-Jolivet und Wild[4]) betrachten es als vollständig dissoziiert in verdünnter Lösung. Schließlich bezeichnen Hantzsch und Osswald[5]), ebenfalls auf Leitfähigkeitsmessungen gestützt, die Thiazine, trotz ihrer komplizierten Struktur, als vergleichbar mit den stärksten Basen.

---

[1]) Clark, W. M. und Mitarbeiter, Studies on oxidation-reduction, Bd. VIII. S. 30 bis 31. Reprint 1017 from the U. S. Public Health Service. Washington 1925. [2]) Bernthsen, A., Liebigs Ann. Chem. **230** (1885) 144 bis 145. [3]) Jaubert, G. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 1582. [4]) Pelet-Jolivet, L. und Wild, A., Kolloid-Z. **3** (1908) 174. [5]) Hantzsch, A. und Osswald, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 316 bis 317.

Die Verbindungen $C_6H_5NH \cdot NHSO_3^- \cdot (K)$ und $C_6H_5N : NSO_3^- \cdot (K)$ unterliegen nach den früheren Potentialmessungen mit Sicherheit keiner Dissoziation in dem untersuchten p_H-Gebiete. Schließlich haben wir das Leukomethylenblau, und hier sind zwei Dissoziationsstufen bei $p_H = 4{\cdot}52$ und $5{\cdot}85$ (vgl. Fig. 2), denen das Redoxpotentialminimum bei $p_H \approx 5{\cdot}2$ ihren Ursprung verdankt.

Nach diesen Feststellungen ist es wohl klar, daß die p_H-Änderung der Geschwindigkeit der ersten Reaktion: $Mb + Red \rightarrow Lmb + Ox$, wenn sie ohne Hemmung geht, nicht auf irgendwelche Säure—Basen-Dissoziationen der Reaktionskomponenten zurückzuführen, sondern vernünftigerweise der veränderlichen Redoxpotentialdifferenz zuzuschreiben ist, wenn man nicht zur Annahme einer etwas rätselhaften Wasserstoffionen- bzw. Hydroxylionenkatalyse greifen will. Bei der umgekehrten Reaktion: $Lmb + Ox \rightarrow Mb + Red$ dürften wohl im mittleren p_H-Bezirk verschiedene Formen des Leukofarbstoffes mitwirken, aber da die p_H-Abhängigkeit dieser Reaktion sehr viel kleiner ist, spielt sie in der vorstehenden Diskussion keine wesentliche Rolle, um so mehr, als sie nur in einem sehr beschränkten p_H-Bezirk untersucht werden konnte.

Im übrigen bin ich natürlich auch der Meinung, daß eine allgemeine Diskussion über den Zusammenhang zwischen Redoxpotentialen und Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen p_H nicht ohne Rücksicht auf die Dissoziationsverhältnisse angestellt werden darf. Aber unter den obengenannten, speziellen Bedingungen — Abwesenheit von Säure—Base-Dissoziationen der Reaktionskomponenten — sehe ich kein Hindernis dafür.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorganisch-physikalisch-chemische Abteilung. Dezember 1936.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten.

VI. Mitteilung: Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande.

Von

Konstanty Hrynakowski, Henryk Staszewski und **Maria Szmyt.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 37.)

Es wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in zwei Dreistoffsystemen untersucht, bei denen in je einem der zugehörigen Zweistoffsysteme $A-B$ eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auftrat. Durch Einführung einer dritten Komponente C, die mit einer Komponente A des Zweistoffsystems $A-B$ eine Additionsverbindung, mit der anderen eine homogene flüssige Phase bildet, wurde der Einfluß dieser Komponente C auf die Mischungsverhältnisse im Dreistoffsystem untersucht. Es erwies sich, daß die Molekülverbindung AC durch Abschwächung der Restaffinitäten von C im System mit B eine große Mischungslücke bildet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen:

Im Dreistoffsystem Diphenylamin—Harnstoff—Resorcin wurde das Auftreten von zwei ternären eutektischen Punkten festgestellt: I. Mit 1·5 Gewichtsproz. Harnstoff, 3·0 Gewichtsproz. Resorcin und 95·5 Gewichtsproz. Diphenylamin und der Temperatur 49·6°. II. Die Konzentration des zweiten konnte nicht genau festgestellt werden — jedenfalls enthält er mehr als 98 Gewichtsproz. Diphenylamin — seine Temperatur beträgt 52·8°.

Das Dreistoffsystem Schwefel—α-Naphthylamin—Resorcin enthält ein Peritektikum der Temperatur 61·5° mit 0·5 Gewichtsproz. Schwefel, 38·5 Gewichtsproz. Resorcin und 61·0 Gewichtsproz. α-Naphthylamin, sowie ein Eutektikum mit 2·5 Gewichtsproz. Schwefel, 11·5 Gewichtsproz. Resorcin und 86·0 Gewichtsproz. α-Naphthylamin und der eutektischen Temperatur 34·4°.

In der vorliegenden Arbeit besprechen wir die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in zwei Dreistoffsystemen mit Mischungslücken im flüssigen Zustande. Es handelt sich um Systeme, bei denen in je einem der zugehörigen Zweistoffsysteme eine Mischungslücke oder praktisch vollständige Unmischbarkeit im flüssigen Zustande auftritt, während in den beiden anderen Zweistoffsystemen die Komponenten im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind.

Durch Aufnahme der Kristallisationsdiagramme des Dreistoffsystems wurde nun der Einfluß der dritten Komponente C auf die

Mischungslücke im Zweistoffsystem $A-B$ untersucht. Da die begrenzte Mischbarkeit der beiden Komponenten durch ihre verschiedene Molekularassoziation im flüssigen Zustande verursacht wird[1], kann die dritte Komponente das Gebiet der Unmischbarkeit vergrößern oder verkleinern, — das hängt davon ab, ob und welchen Einfluß sie auf die bei der Assoziation betätigten Restaffinitäten ausübt. Die untersuchten Dreistoffsysteme sind:

I. Diphenylamin—Harnstoff—Resorcin.

II. Schwefel—Resorcin—α-Naphthylamin.

Versuchsteil.

Zu den Untersuchungen benutzten wir Substanzen (chemisch rein) der Firma Dr. Th. Schuchardt (Görlitz). Durch Ermittelung der Schmelzpunkte wurde die Reinheit der benutzten Substanzen festgestellt. Die Untersuchungen ergaben für:

Harnstoff $CO\cdot(NH_2)_2$	den Schmelzpunkt		132·0°
Resorcin $C_6H_4\cdot(OH)_2$	,,	,,	110·8°
Diphenylamin $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$	,,	,,	54·0°
α-Naphthylamin $C_{10}H_7\cdot NH_2$	,,	,,	50·0°
Schwefel	,,	,, etwa	113·5°

I. System: Harnstoff—Resorcin—Diphenylamin.

Im Zweistoffsystem Harnstoff—Resorcin tritt eine kongruent schmelzende Verbindung auf im Molenverhältnis 1 : 1. Die Eutektika des Systems entsprechen: I. 45·2 Gewichtsproz. Resorcin und 87·0°; II. 85·2 Gewichtsproz. Resorcin und 85·0°[2]).

Das Zweistoffsystem Resorcin—Diphenylamin enthält ein Eutektikum der Konzentration 3·9 Gewichtsproz. Resorcin und der Temperatur 51·0°[3]).

Im Zweistoffsystem Harnstoff—Diphenylamin tritt fast vollständige Unmischbarkeit der beiden Komponenten im flüssigen Zustande auf[4]).

Bei der Untersuchung des Dreistoffsystems handelte es sich darum, festzustellen, welchen Einfluß das mit den beiden Komponenten Harnstoff und Diphenylamin vollständig mischbare Resorcin

1) Wolf, K. L., Z. ges. Naturwiss. **3** (1936) 308. 2) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chem. **14** (1934) 190. 3) loc. cit., S. 192. 4) Nijveld, W. J., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 430. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg-Bd. III. Berlin 1935. S. 572.

auf die Mischbarkeit der beiden anderen Komponenten ausübt. Wir wollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen an Hand von drei Schnittdiagrammen besprechen.

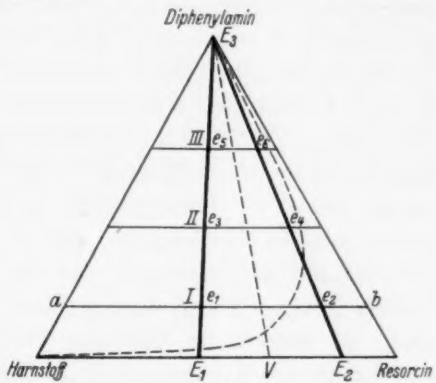


Fig. 1. Konzentrationsdreieck des Systems mit eutektischen Linien und Mischungslücke.

In Fig. 1 ist das Konzentrationsdreieck des Systems mit den eingezeichneten binären eutektischen Punkten sowie den hier besprochenen Schnitten dargestellt. Wir besprechen zunächst den Kristallisationsgang in den Schmelzen eines Schnittes, der konstanten 15 Gewichtsproz. Diphenylamin entspricht (Schnitt I), also parallel zur Seite Harnstoff—Resorcin ausgeführt worden ist.

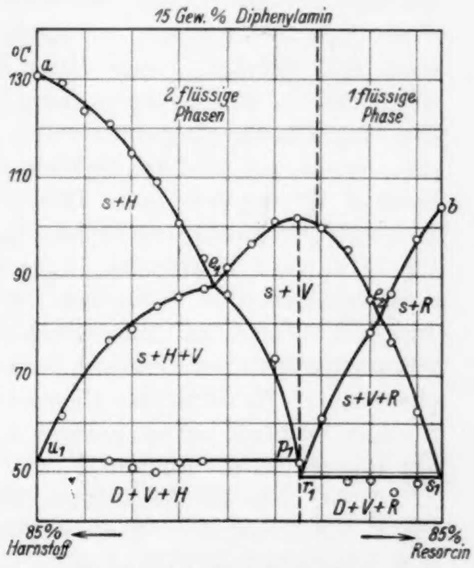


Fig. 2. Kristallisationsdiagramm von Schnitt *I* (Fig. 1).

Fig. 2 zeigt das Kristallisationsdiagramm dieses Schnittes. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten e_1 (38·0 Gewichtsproz. Resorcin und 86·8°) und e_2 (71·5 Gewichtsproz. Resorcin, 81·5°) schneiden. Längs $a\ e_1$ kristallisiert primär Harnstoff, längs $e_1\ e_2$ — die Verbindung Harnstoff—Resorcin (Punkt *V*, Fig. 1), längs $e_2\ b$-Resorcin. In den Schmelzen mit bis 59 Gewichtsproz. Resorcin treten im flüssigen Zustande zwei flüssige nicht miteinander mischbare Phasen auf. Die untere, bläulich- bis blau-violette, Phase besteht hauptsächlich aus der Mischung Harnstoff—Verbindung „V"; in dieser Phase findet die primäre Kristallisation statt. Die obere flüssige Phase ist klar hellgelb. Ein Vergleich der

eutektischen Temperatur E_1 des Zweistoffsystems mit e_1 zeigt, daß der Zusatz von 15 Gewichtsproz. Diphenylamin die Kristallisationstemperatur des Eutektikums sehr wenig beeinflußt. Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt von e_1 nach Punkt u_1 und p_1, wo sie die eutektische Gerade schneidet. Längs der beiden Kurvenäste $u_1 e_1 p_1$ befinden sich Kristalle der eutektischen Mischung Harnstoff–Verbindung „V" im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze. Die Erstarrung der Restschmelze, — der hellen oberen flüssigen Schicht, — erfolgt bei 52·8°. Diese Schicht besteht hauptsächlich aus Diphenylamin; aus der Erniedrigung der Kristallisationstemperatur des Diphenylamins ist ersichtlich, daß sich jedenfalls ein kleiner Anteil der beiden anderen Komponenten gelöst hat, der bei 52·8° mit Diphenylamin als eutektische Mischung kristallisiert.

Längs der Kurvenäste $r_1 e_2 s_1$ befindet sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze die eutektische Mischung Verbindung „V"—Resorcin. Die Punkte r_1 (56 Gewichtsproz. Resorcin) und s_1 (84·5 Gewichtsproz. Resorcin) sind die Schnittpunkte der Kurve der sekundären Kristallisation mit der eutektischen Geraden, deren Temperatur 49·6° beträgt. Längs dieser Geraden erfolgt die eutektische Kristallisation von Diphenylamin, Resorcin und der Verbindung. Das Kristallisationsdiagramm von Schnitt I weist also zwei eutektische Geraden auf, die durch die Verbindungslinie „Diphenylamin—Verbindung V" begrenzt sind. Diese Linie teilt das Konzentrationsdreieck des Dreistoffsystem Diphenylamin—Harnstoff—Resorcin (siehe Fig. 1) in zwei Teildreiecke, wobei nach dem oben besprochenen Schnittdiagramm im Teildreieck Diphenylamin—Harnstoff—Verbindung fast vollständige Unmischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande auftritt, während sich im Teildreieck Verbindung „V"—Diphenylamin—Resorcin die Unmischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande auf ein gewisses Konzentrationsgebiet beschränkt, das von der Seite Verbindung „V"—Diphenylamin ausgeht.

In Fig. 3 ist das Kristallisationsdiagramm von Schnitt II (siehe Fig. 1) mit konstantem 40 Gewichtsproz. Resorcin dargestellt. Die Kurve der primären Kristallisation besteht auch hier aus drei Ästen, die sich in den Punkten e_3 (26·5 Gewichtsproz. Resorcin, 86·5°) und e_4 (52 Gewichtsproz. Resorcin und 75·0°) schneiden. Die sich längs der Kurvenäste ausscheidenden Kristallarten sind im Diagramm angegeben. Die Schmelzen des Schnittes mit bis zu 50 Gewichtsproz. Resorcin enthielten im flüssigen Zustande zwei Schichten. — Wir

fügen noch das Kristallisationsdiagramm von Schnitt III mit konstantem 65 Gewichtsproz. Diphenylamin bei (Fig. 4). Der Kristallisationsgang ist ähnlich wie in Schnitt II.

Das Auftreten von zwei flüssigen Schichten wurde in den Schmelzen mit bis 30 Gewichtsproz. Resorcin beobachtet; die Schmelze mit 32 Gewichtsproz. Resorcin dieses Schnittes enthält nur eine homogene flüssige Phase. Die Kurvenäste der primären Kristallisation schneiden sich in den Punkten e_5 (16·5 Gewichtsproz. Resorcin und 86·0°) und e_6 (18·5 Gewichtsproz. Resorcin und 75·0°).

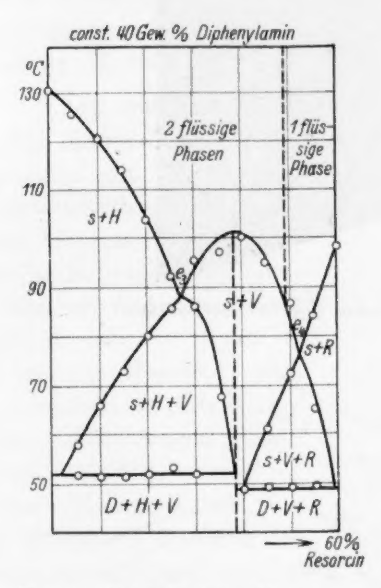


Fig. 3. Kristallisationsdiagramm des Schnittes *II* (Fig. 1).

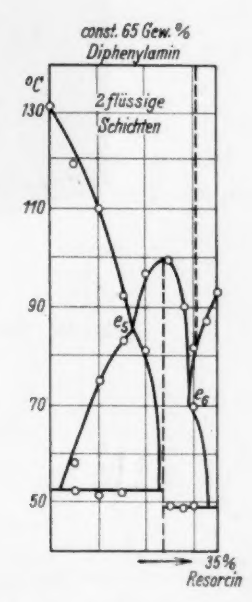


Fig. 4. Kristallisationsdiagramm des Schnittes *III* (Fig. 1).

Durch Übertragung der Ergebnisse aus den Schnittdiagrammen in das Konzentrationsdreieck des Dreistoffsystems, wurde sein Kristallisationsdiagramm (Fig. 5) erhalten. In Fig. 5a ist das Raumdiagramm des Systems, in Fig. 5b sein vollständig bearbeitetes Konzentrationsdreieck dargestellt; das Gebiet der Unmischbarkeit im flüssigen Zustande bezeichnet in Fig. 5b die punktierte Linie. Im Teildreieck Diphenylamin—Harnstoff—Verbindung gelang es uns nicht, die Konzentration eines ternären Eutektikums festzustellen, das Auftreten eines solchen geht jedoch aus der Erniedrigung der Erstarrungs-

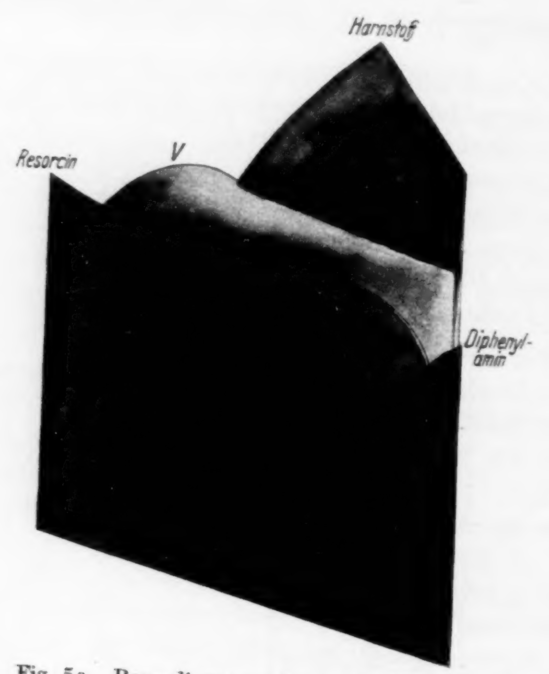


Fig. 5a. **Raumdiagramm des Dreistoffsystems.**

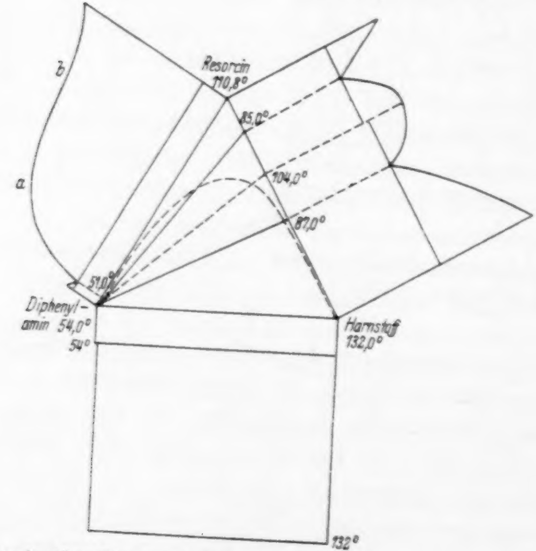


Fig. 5b. **Konzentrationsdiagramm des Systems mit dem eingezeichneten Gebiet der beschränkten Mischbarkeit.** *a—b* **bezeichnet eine Inflexionsstrecke im Diagramm des Zweistoffsystems.**

temperatur des Diphenylamins hervor. Das Eutektikum enthält jedenfalls mehr als 98 Gewichtsproz. Diphenylamin, da bis zu dieser Konzentration das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase in den Schmelzen beobachtet werden konnte; die eutektische Temperatur beträgt 52·8°. Die Kurve der binären eutektischen Kristallisation von Harnstoff und der Verbindung weist in den Schnittdiagrammen mit wachsender Konzentration von Diphenylamin keine Temperaturerniedrigung auf.

Im Teildreieck Verbindung—Resorcin—Diphenylamin ist ein ternäres Eutektikum enthalten; seine Zusammensetzung beträgt 1·5 Gewichtsproz. Harnstoff, 3·0 Gewichtsproz. Resorcin und 95·5 Gewichtsproz. Diphenylamin, seine Temperatur 49·6°.

II. System: Schwefel—α-Naphthylamin—Resorcin.

Das Zweistoffsystem Schwefel—α-Naphthylamin enthält ein Eutektikum mit 3·8 Gewichtsproz. Schwefel und 46·0°[1]). Im Zweistoffsystem Schwefel - Resorcin tritt im flüssigen Zustande teilweise Unmischbarkeit der Komponenten auf und zwar in den Schmelzen mit von 3 bis 96 Gewichtsproz. Resorcin. Das System enthält ein Eutektikum mit 98·5 Gewichtsproz. Resorcin und 108·5°[2]).

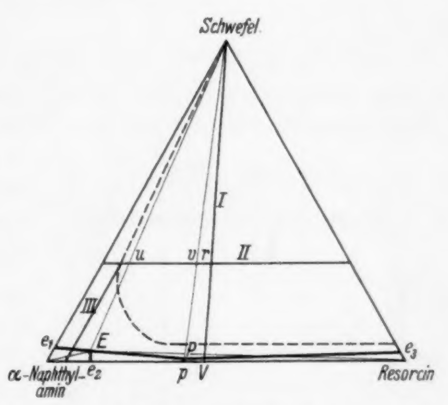


Fig. 6. Konzentrationsdreieck mit eingezeichneter Mischungslücke, mit den eutektischen Punkten und Linien, sowie den besprochenen Schnitten.

Die Komponenten des Zweistoffsystems Resorcin—α-Naphthylamin bilden eine unkongruent schmelzende Verbindung im Verhältnis 1 : 1 mit einem Umwandlungspunkt bei 65·0° und der Konzentration 61 Gewichtsproz. α-Naphthylamin, sowie einem Eutektikum mit 87·5 Gewichtsproz. α-Naphthylamin und 38·0°[3]).

Fig. 6 zeigt das Konzentrationsdreieck des Systems mit den eingezeichneten eutektischen Punkten und den hier besprochenen

[1]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Roczn. Chem. 14 (1934) 192.

[2]) Bisher unveröffentlicht. Mitbearbeitet von Herrn Marian Daszkiewicz.

[3]) Philips und Smith, J. chem. Soc. London 87 (1905) 1735.

Schnitten. Fig. 7 stellt das Diagramm von Schnitt I dar; es ist dies die Verbindungslinie des Scheitelpunktes „Schwefel“ mit Punkt „V“,

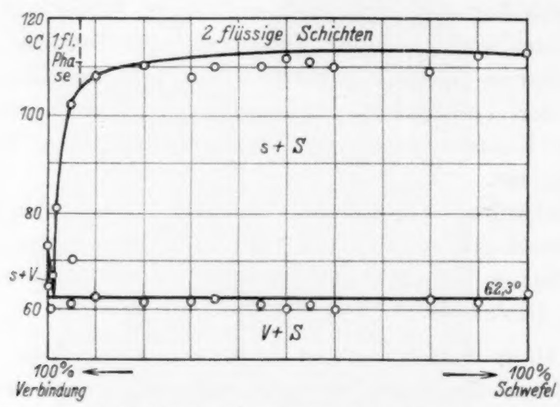


Fig. 7. Kristallisationsdiagramm des Schnittes *I* (Fig. 6) „Schwefel“—„Verbindung“.

welcher der Konzentration der unkongruent schmelzenden Verbindung Resorcin—α-Naphthylamin entspricht. Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich bei 1·5 Gewichtsproz. Schwefel und 62·3° schneiden. Bei dieser Temperatur erstarren alle Schmelzen dieses Schnittes. In den Schmelzen mit einem Gehalt von mehr als 7 Gewichtsproz. Schwefel wurde im flüssigen Zustande das Auftreten von zwei Phasen beobachtet. Die Bestimmung der Temperatur des Kristallisationsbeginnes war ziemlich schwierig, da die Schmelzen, aus denen primär Schwefel kristallisierte, stark zu Unterkühlungen neigten.

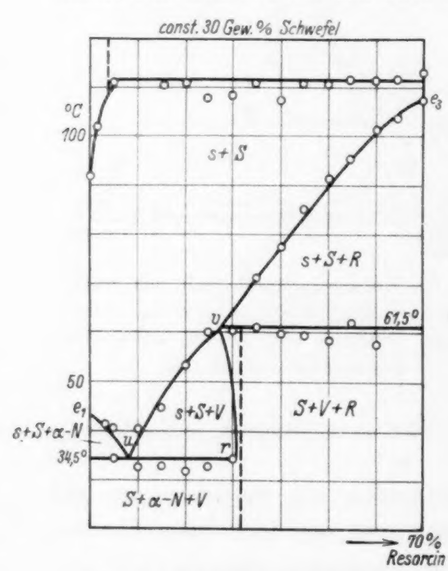


Fig. 8. Kristallisationsdiagramm des Schnittes *II* (Fig. 6).

Fig. 8 stellt das Diagramm des Schnittes II mit konstantem 30 Gewichtsproz. Schwefel dar. In den Schmelzen mit mehr als 3 Gewichtsproz. Resorcin traten im flüssigen Zustande zwei Phasen auf.

Während der ersten Haltepunkte der Temperatur kristallisiert Schwefel. Die Kurve der sekundären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in den Punkten u (8·0 Gewichtsproz. Resorcin) und v (27·0 Gewichtsproz. Resorcin) schneiden. Längs $e_1 u$ erfolgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Schwefel—α-Naphthylamin. Längs uv kristallisieren binär Schwefel und die Verbindung (α-Naphthylamin—Resorcin) als eutektische Mischung, längs ve_3-Schwefel mit Resorcin. In Punkt u schneidet die Kurve der sekundären Kristallisation die eutektische Gerade, deren Temperatur 34·5° beträgt. Längs dieser Geraden befindet sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Schmelze die ternäre eutektische Mischung Schwefel—α-Naphthylamin—Verbindung (Resorcin—α-Naphthylamin). Die eutektische Gerade reicht bis Punkt r (31·0 Gewichtsproz. Resorcin). In Punkt v beginnt eine Gerade deren Temperatur 61·5° beträgt. Es ist dies eine peritektische Gerade. Die Schmelzen des Konzentrationsbereiches von 27·0 bis 31·0 Gewichtsproz. Resorcin weisen fünf Haltepunkte der Temperatur auf. Der erste ist durch die Kristallisation von Schwefel verursacht, während des zweiten kristallisiert die binäre eutektische Mischung Schwefel—Resorcin. Während des dritten Haltepunktes findet die Reaktion zwischen Resorcinkristallen und dem α-Naphthylamin der flüssigen Schmelze zur Verbindung V statt; diese Verbindung kristallisiert mit Schwefel als eutektische Mischung längs vr. Während des fünften Haltepunktes der Temperatur findet die Kristallisation der ternären eutektischen Mischung Schwefel—Verbindung V—α-Naphthylamin statt.

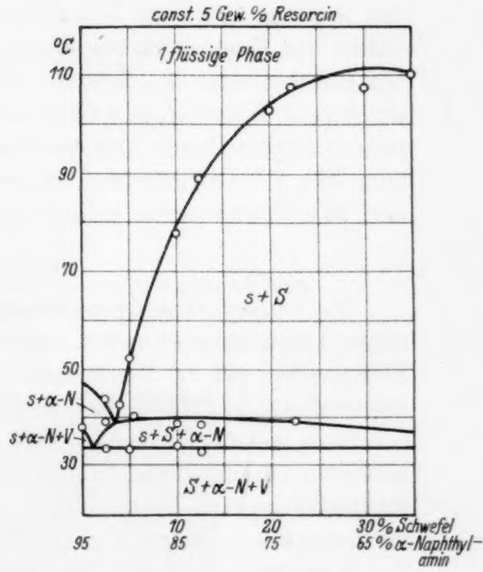


Fig. 9. Kristallisationsdiagramm eines Fragmentes von Schnitt *III* (Fig. 6).

Längs ve_3 kristallisiert die binäre eutektische Mischung Schwefel—Resorcin. In den Schmelzen mit mehr als 31 Gewichtsproz. Resorcin erfolgt die entgültige Erstarrung bei 61·5° — der peritekti-

schen Temperatur. Aus der flüssigen Restschmelze kristallisieren Schwefel, Resorcin und die Verbindung V.

In Fig. 9 ist ein Teil des Schnittes III mit konstantem 5 Gewichtsproz. Resorcin dargestellt. In den Schmelzen mit hoher Konzentration von α-Naphthylamin trat bei geringem Überhitzen Zersetzung ein, wobei sich H_2S entwickelte. Die beiden Kurvenäste der primären Kristallisation schneiden sich bei 3·5 Gewichtsproz. Schwefel und 39·5°.

Fig. 10a zeigt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck des Systems, Fig. 10b sein Raumdiagramm. Im Dreieck ist das Gebiet der Unmischbarkeit durch eine punktierte Linie angedeutet. Die Komponenten des Systems bilden ein Peritektikum mit 0·5 Gewichtsproz. Schwefel, 38·5 Gewichtsproz. Resorcin und 61·0 Gewichtsproz. α-Naphthylamin und der Temperatur 61·5°, sowie ein Eutektikum mit 2·5 Gewichtsproz. Schwefel, 11·5 Gewichtsproz. Resorcin und 86·0 Gewichtsproz. α-Naphthylamin und der Temperatur 34·4°.

Diskussion.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden, wie schon am Anfang dieser Arbeit bemerkt wurde, ausgeführt, um den Einfluß einer dritten Komponente auf die Mischungslücke im flüssigen Zustande in einem Zweistoffsystem zu untersuchen. Da das Auftreten von zwei flüssigen Schichten mit dem verschiedenen Assoziationsgrad der beiden Komponenten zusammenhängt, und dieser wieder den Verlauf der Kristallisationskurven beeinflußt, so konnte zu diesen Untersuchungen die thermische Analyse angewandt werden.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse im Dreistoffsystem Diphenylamin—Harnstoff—Resorcin. Die Mischungslücke geht hier vom Zweistoffsystem Diphenylamin—Harnstoff aus.

Die dritte Komponente — Resorcin — bildet mit Harnstoff eine Additionsverbindung. Aus dem Verlauf der Kristallisationskurve des Zweistoffsystems Diphenylamin—Resorcin (siehe Fig. 5b) darf auf eine gewisse Affinität des Resorcins auch gegenüber Diphenylamin geschlossen werden; wenigstens weist die Kurve der primären Kristallisation von Resorcin eine deutliche Inflexionsstrecke auf (*ab*, Fig. 5b), deren Auftreten nach R. Kremann und E. Janetzky[1]) durch die Bildung einer weitgehend dissoziierten Molekülverbindung erklärt werden kann.

[1]) Kremann, R. und Janetzky, E., Mh. Chem. **33** (1912) 716.

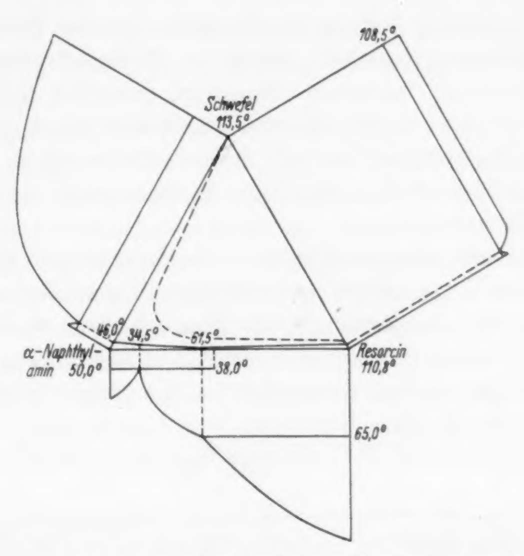


Fig. 10a. Das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck des Systems mit der Mischungslücke.

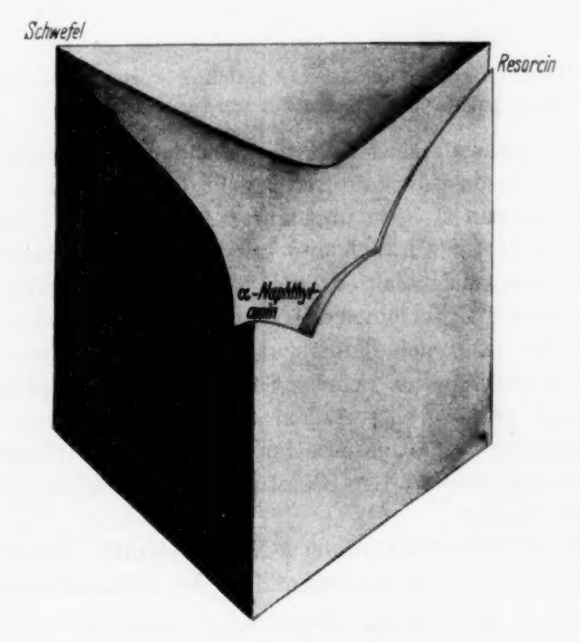


Fig. 10b. Raumdiagramm des Systems.

Trotzdem ist der Einfluß des Resorcins auf die Mischbarkeit von Diphenylamin und Harnstoff gering; im Zweistoffsystem Diphenylamin—Verbindung (Harnstoff—Resorcin) erstreckt sich das Gebiet der Unmischbarkeit von 3 bis etwa 98 Gewichtsproz. Diphenylamin und erst in Schnitten mit konstant mehr als 68 Gewichtsproz. Resorcin wurde vollständige Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustande beobachtet.

Im Dreistoffsystem Schwefel—α-Naphthylamin—Resorcin geht das Gebiet der Unmischbarkeit im flüssigen Zustande vom Zweistoffsystem Schwefel—Resorcin aus. In diesem System besitzt zweifellos Schwefel den höchsten Assoziationsgrad. Die Berechnung des Assoziationsfaktors der reinen Komponenten aus ihrer Siedetemperatur nach einer vereinfachten Gleichung von LONGINESCU[1]) $C = T_s / \sqrt{M}$; C = Assoziationsfaktor, T_s = absolute Siedetemperatur, M = Molekulargewicht.

Stoff	T_s	C
Schwefel	717	89·0
α-Naphthylamin	574	47·9
Resorcin	549·7	52·2
Diphenylamin	452	34·8

(Für Harnstoff konnte der Assoziationsfaktor wegen seiner Zersetzung oberhalb des Schmelzpunktes nicht berechnet werden.)

Aus einer Zusammenstellung der nach der vorstehenden Gleichung berechneten Assoziationsfaktoren[2]) geht hervor, daß für nichtassoziierte Substanzen C — in ungefährer Annäherung — 25 bis 35 beträgt, 40 bis 50 für schwach und über 50 für stark assoziierte. Der berechnete Assoziationsfaktor für Schwefel und Resorcin weist wirklich einen großen Unterschied auf, und die Unmischbarkeit der beiden Komponenten ließe sich damit gut erklären. Der Unterschied der Assoziationsfaktoren von reinem Schwefel und α-Naphthylamin ist jedoch noch größer — trotzdem bilden diese Komponenten bei jedem Mischungsverhältnis eine homogene flüssige Phase. Es muß hier also auf eine gegenseitige Beeinflussung ihrer Molekularassoziation geschlossen werden.

In der Additionsverbindung α-Naphthylamin—Resorcin (Molenverhältnis 1 : 1) sind die Restaffinitäten des α-Naphthylamins soweit

[1]) DUCLAUX, Traité de Chim. Phys., Bd. I. Paris 1934. S. 10. [2]) loc. cit., S. 11.

abgesättigt, daß im Zweistoffsystem dieser Verbindung mit Schwefel schon bei einem Gehalt von mehr als 7 Gewichtsproz. Schwefel zwei flüssige Phasen auftreten.

Die Verhältnisse sind hier also ähnlich wie im Dreistoffsystem Diphenylamin—Resorcin—Harnstoff, wo im Zweistoffsystem der Additionsverbindung (Harnstoff—Resorcin) mit Diphenylamin gleichfalls eine große Mischungslücke enthalten ist. Man könnte vielleicht durch Untersuchung der kritischen Mischungstemperaturen der flüssigen Phasen einen gewissen Einfluß der noch vorhandenen Restaffinitäten nachweisen, — in den hier besprochenen Fällen konnten solche Untersuchungen jedoch nicht ausgeführt werden, wegen der stattfindenden Zersetzung der Komponenten bei höheren Temperaturen.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.
Januar 1937.

Sulfat- und Wasserstoffelektroden in wasserfreiem Hydrazin.

(3. Mitteilung über elektromotorische Kräfte nichtwässeriger Ketten[1]).

Von

H. Ulich und K. Biastoch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 37.)

Eine Anordnung zur Messung elektromotorischer Kräfte in wasserfreiem Hydrazin wird beschrieben. Als Elektroden zweiter Art werden brauchbar befunden *Zn*-Amalgam | $ZnSO_4$ und *Cd*-Amalgam | $CdSO_4$. Ferner gelang es, mit einer *Pt* | H_2-Elektrode gut einstellbare Potentiale zu erhalten. Mittels der Kette *Zn*-Amalgam | $ZnSO_4$ | Hydrazoniumsulfatlösung | $H_2(Pt)$ wurden die Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure in Hydrazin bei 0° C gemessen und mit den Voraussagen der Debye-Hückel-Bjerrumschen Theorie verglichen.

Wasserfreies Hydrazin, ein Lösungsmittel, das durch seine eigenartigen, von Wasser stark abweichenden elektrolytbildenden Eigenschaften besondere Beachtung verdient[2]), ist für EMK-Messungen noch Neuland. Nur eine derartige Arbeit wurde bisher veröffentlicht, die aber lediglich die Feststellung des Potentialunterschiedes *Ba*/*Ba*-Amalgam zum Ziele hatte[3]). Wir haben uns diesem Gebiete zugewandt und zunächst, als Einleitung zu weiteren Arbeiten, einige Erfahrungen über Elektroden zweiter Art und über die Wasserstoffelektrode in diesem Lösungsmittel gesammelt.

1. Apparatur und Präparate.

Wasserfreies Hydrazin wurde nach der bekannten, unlängst von Walden und Hilgert[4]) neu beschriebenen Methode durch Entwässerung von Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd hergestellt. Die Destillation wurde in einer Normalschliffapparatur im Stickstoffstrom vorgenommen. Durch eine Ölpumpe wurde der Druck auf etwa 40 mm gehalten. Nach mehrfacher Destillation von überschüssigem Bariumoxyd wurde die Güte des Hydrazins durch eine Leitfähigkeitsmessung, die mittels eingeschmolzener Elektroden im

[1]) 2. Mitteilung: Spiegel, G. und Ulich, H., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 187. Im folgenden als (II) zitiert. [2]) Vgl. Ulich, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 483. Walden, P., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 419. [3]) Anderson, P., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2285. [4]) Walden, P. und Hilgert, H., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 241.

Vorstoß der Destillationsapparatur vorgenommen wurde, geprüft. Die Werte lagen meist bei $5 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1}cm^{-1}, also tiefer als bei WALDEN und HILGERT (2·3 bis $2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$); doch ist zu bedenken, daß WALDEN und HILGERT ihre Werte im Leitfähigkeitsgefäß, wir dagegen am frischen Kondensat im Destillationsapparat gewonnen haben. Auf dem Wege vom Vorstoß ins Leitfähigkeitsgefäß mögen von den Glasflächen her soviel Verunreinigungen aufgenommen worden sein, daß der Unterschied des Leitvermögens dadurch erklärt wird.

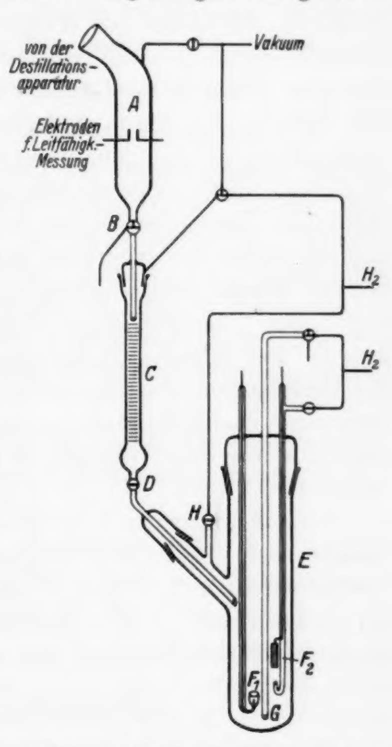


Fig. 1. Gefäß für EMK-Messungen in Hydrazin.

Das Meßgefäß (schematisch dargestellt in Fig. 1). War im Vorstoß A eine gute Fraktion angesammelt, so wurde diese durch den Dreiweghahn B in das Meßgefäß E abgelassen. Mußten bekannte Mengen Lösungsmittel zugegeben werden (wie bei den Reihenmessungen mit Hydrazoniumsulfatlösungen), wurde ein auf seinen Rauminhalt geeichtes Zwischengefäß C mit Hahn D eingeschaltet. Im Gefäß E waren die beiden Elektroden F_1 und F_2 angebracht, ferner eine Wasserstoffzuleitung G zum Durchrühren der Flüssigkeit. Dieses Rohr konnte auch zum Herausdrücken von Lösung benutzt werden, wenn durch den Ansatz H für Wasserstoffüberdruck gesorgt wurde. Auf möglichste Trockenheit und Sauerstofffreiheit der ganzen Apparatur wurde selbstverständlich geachtet. Doch konnte das Meßgefäß nicht bei solchen Temperaturen ausgeheizt werden, daß eine absolute Entfernung der Wasserhaut gewährleistet war. Darum wurde Wasser zur Reinigung des Gefäßes nach Möglichkeit vermieden.

Die EMK-Messungen wurden mit der früher beschriebenen Anordnung vorgenommen[1]). Da die Leitfähigkeiten der Lösungen

[1]) ULICH, H. und SPIEGEL, G., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 103.

groß waren, boten die Messungen selbst keinerlei Schwierigkeiten, ihre Genauigkeit wird vielmehr allein durch chemische Ursachen, die hohe Reaktionsfähigkeit (namentlich mit Sauerstoff und Wasser) und Selbstzersetzlichkeit des Lösungsmittels, begrenzt.

Sulfate. Zur Anwendung kamen Cadmiumsulfat, Zinksulfat und Hydrazoniumsulfat. $CdSO_4$ und $ZnSO_4$ wurden wasserfrei eingebracht. Sie bilden mit Hydrazin Anlagerungsverbindungen, deren Zusammensetzung nicht bestimmt wurde [aus wässerigen Hydrazinlösungen fallen nach Literaturangaben[1]) die 2-Hydrazinate aus]. Die Bildung der festen Anlagerungsverbindungen aus den wasserfreien Sulfaten und dem wasserfreien Hydrazin erfolgte, wenn die Salzmenge nicht zu groß war, hinreichend schnell, so daß sie im Meßgefäß abgewartet werden konnte[2]). $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ wurde in bekannter Weise aus Hydrazin und Schwefelsäure hergestellt und aus heißem Wasser umkristallisiert, sodann bei über 100° C im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom getrocknet. Es löst sich leicht in Hydrazin. Bei höheren Konzentrationen ist mit $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ die Bildung von Doppelsalzen zu erwarten, was auch durch EMK-Messungen wahrscheinlich gemacht wurde. Dieser Konzentrationsbereich wurde daher bei den im folgenden beschriebenen Messungen vermieden.

Ebenso, wie man Lösungen des Salzes Hydroxoniumsulfat in Wasser kurz als „Schwefelsäurelösungen" zu bezeichnen pflegt, werden wir auch die Lösungen von Hydrazoniumsulfat in Hydrazin als Lösungen von Schwefelsäure in Hydrazin bezeichnen. Wir brachten die Schwefelsäure aber stets in Form von $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ein.

2. Sulfatelektroden in Hydrazin.

Wir strebten vor allem darnach, brauchbare Elektroden zweiter Art in Hydrazin zu finden. Versuche mit Halogenidelektroden schienen von vornherein wenig aussichtsvoll, denn nach den vorliegenden Literaturangaben[3]) sind die Metallhalogenide entweder ziemlich gut löslich oder werden vom Hydrazin zu Metall reduziert. Dagegen erwiesen sich erwartungsgemäß $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ als geeignete Salze.

---

[1]) Gmelin, S., Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Band: Stickstoff. [2]) Der Kürze halber schreiben wir im folgenden einfach $ZnSO_4$ und $CdSO_4$, auch wenn es sich um die Hydrazinate handelt. [3]) Gmelin, S., Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Band: Stickstoff.

Freilich gab die Kette

$$Zn \mid ZnSO_4 - H_2SO_4 \text{ in Hydrazin} - CdSO_4 \mid Cd$$

keine konstanten EMK-Werte, als *Zn* und *Cd* in Form von auf Platin elektrolytisch abgeschiedenem Metall angewandt wurden. Wahrscheinlich wurden die geringen *Zn*-Mengen von der Schwefelsäure ziemlich schnell weggelöst. Als wir jedoch zweiphasige Amalgame dieser Metalle als Elektroden anwandten, ergaben sich für die Kette

$$(-)\ Zn \text{ (zweiphasiges Amalgam)} \mid ZnSO_4 \mid H_2SO_4$$
$$\text{in Hydrazin} \mid CdSO_4 \mid Cd \text{ (zweiphasiges Amalgam)}\ (+)$$

EMK-Werte, die stunden- und tagelang auf wenige Zehntel Millivolt konstant blieben, sobald sich die Sulfate in die Hydrazinanlagerungsverbindungen umgewandelt hatten, was nach längstens 2 Stunden der Fall war. Die Amalgame wurden zu diesem Zweck in kleine Glasbecherchen eingeschmolzen oder eingepreßt, wie in Fig. 1 bei F_1 gezeichnet ist, und mit einer dünnen Sulfatschicht überdeckt. Auf dem Boden des Gefäßes *E* befand sich das Hydrazoniumsulfat. Sodann wurde das Hydrazin zugelassen.

Als Mittelwert der EMK für obige Amalgamkette ergab sich bei 20° C $E = 0.3875$ Volt. Der Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 32° C ist $dE/dt = -0.000472$ Volt/Grad.

Als Vergleichswerte erwähnen wir folgende: Für die Reaktion *Zn* (zweiphasiges Amalgam) + $CdSO_4$ (wasserfrei) → *Cd* (zweiphasiges Amalgam) + $ZnSO_4$ (wasserfrei) berechnet sich nach ISHIKAWA und MUROOKA[1]) bei 25° C $E = 0.317$ Volt; für die Reaktion *Zn* (zweiphasiges Amalgam) + $CdSO_4 \cdot 8/3\, H_2O + 13/3\, H_2O$ (flüss.) → *Cd* (zweiphasiges Amalgam) + $ZnSO_4 \cdot 7\, H_2O$ nach denselben Autoren $E = 0.411$ Volt. Unser Wert hat also die zu erwartende Größenordnung; um ihn aber mit den an wässerigen Ketten gewonnenen Werten streng vergleichen zu können, müßten die Zersetzungsgleichgewichte der in unserer Kette vorliegenden Sulfathydrazinate untersucht werden, was noch aussteht.

Auf jeden Fall sind die *Zn*-Amalgam/$ZnSO_4$-Elektrode und die *Cd*-Amalgam/$CdSO_4$-Elektrode in Hydrazin als brauchbare Elektroden zweiter Art nachgewiesen worden.

---

1) ISHIKAWA, F. und MUROOKA, T., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **23** (1933) 138.

3. Wasserstoffelektroden in Hydrazin.

Wir untersuchten sodann, ob man in Hydrazin eine reversibel arbeitende Wasserstoffelektrode herstellen kann. Trotz der Zersetzungsgefahr, die bei der Berührung von wasserfreiem Hydrazin mit Platinschwarz besteht, erhielten wir mit der Kette

(+) H_2 (platin. Platin) | H_2SO_4 in Hydrazin | $ZnSO_4$ | Zn (zweiphasiges Amalgam)

bei 0° C EMK-Werte von meist recht guter Konstanz. Die Wasserstoffelektrode war so eingerichtet, wie in Fig. 1 bei F_2 gezeigt ist. Sie bestand aus einem Platinblech, das vor jedem Versuch frisch platiniert wurde. Nach der Reinigung wurde es mit Alkohol abgespült und im Wasserstoffstrom erhitzt, um es zu trocknen und zugleich etwa vorhandenes Oxyd zu reduzieren, da die Vermutung bestand, daß die Oberflächenoxyde die Zersetzung des Hydrazins beschleunigen könnten.

Um zu prüfen, ob die Elektroden tatsächlich ein Wasserstoffpotential liefern, wurde die Abhängigkeit der EMK von der H^+-Konzentration im Elektrolyten geprüft. Zu diesem Zwecke wurden Messungen bei wechselnder Hydrazoniumsulfatkonzentration ausgeführt, und zwar teils in Einzelversuchen (durch Einwägen verschiedener Salzmengen in das jeweils trockene und leere Gefäß und einmalige Zugabe einer durch Wägung bestimmten Hydrazinmenge), teils im Reihenversuch (wobei zu einer Sulfateinwaage mittels des Zwischengefäßes C mehrmals bekannte Hydrazinmengen zugegeben und, um größere Verdünnungen zu erzielen, vor jeder neuen Zugabe ein Teil, etwa $^2/_3$, der schon vorhandenen Lösung durch das Rohr G abgedrückt und durch Wägung bestimmt wurde). Bei diesen Reihenversuchen mußte besonders auf die Vereinigung der im Steigrohr G zurückbleibenden Lösungsmenge mit der Hauptmenge geachtet werden, was durch mehrmaliges Hinaufdrücken der Lösung im Rohr erreicht wurde. In Tabelle 1, Spalte 1, sind die zu einer Reihe gehörigen Messungen mit der gleichen Nummer bezeichnet. Die Versuche 1, 2 und 3 sind Einzelversuche.

In Tabelle 1 sind die gemessenen EMK-Werte E in Spalte 3 aufgeführt, geordnet nach fallenden Konzentrationen c der Schwefelsäurelösungen (Spalte 2). Diese sind in Molen/Liter angegeben, d. h. die Einwaage an Hydrazoniumsulfat $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ wurde durch dessen Molgewicht 130·12 dividiert und auf 1 Liter Lösung bezogen. Deren

Dichte wurde gleich der des reinen Hydrazins, nämlich 1·0253 nach Walden und Hilgert, angenommen. Alle Messungen sind bei 0° C ausgeführt, die Gewichte auf den luftleeren Raum umgerechnet. Der H_2-Druck beträgt 1 Atm.

Tabelle 1 zeigt, daß die EMK-Werte tatsächlich eine regelmäßige Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung aufweisen, daß also wirklich ein Wasserstoffpotential gemessen wurde. Um einen Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit mit der theoretisch geforderten durchführen zu können, ist eine Annahme über den Dissoziationszustand des Elektrolyten erforderlich. Wenn auch das Salz $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ eingewogen wurde, also das saure Hydrazoniumsulfat, so ist doch wahrscheinlich, daß sich im überschüssigen, basischen Lösungsmittel das neutrale Salz $(N_2H_5)_2SO_4$, also ein 1-2-wertiger Elektrolyt bildet. Dann müßte, da durch 1 F $^3/_2$ Mol Ionen umgesetzt werden, die Abhängigkeit der EMK von der Konzentration c (in Molen Elektrolyt) gegeben sein durch Formel (1):

$$E = E_0 + \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln(c \cdot f_{\pm}) = E_0 + 0{\cdot}0812 \cdot \log(c \cdot f_{\pm}). \qquad (1)$$

Hier ist $T = 273{\cdot}2$ gesetzt, $f_{\pm}$ ist der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient. Würde dagegen das saure Salz erhalten bleiben und in die Ionen $N_2H_5^+$ und HSO_4^- dissoziieren, so wäre der Elektrolyt ein 1-1-wertiger und die Formel lautet, da 1 F 2 Mol Ionen umsetzt:

$$E = E_0 + 2\frac{RT}{F} \cdot \ln(c \cdot f_{\pm}) = E_0 + 0{\cdot}1083 \cdot \log(c \cdot f_{\pm}). \qquad (2)$$

4. Die Aktivität der Schwefelsäure in Hydrazin.

Die Anwendung der beiden möglichen Formeln auf die Versuchsergebnisse führt zu zwei Reihen von $\log f_{\pm}$-Werten; die Entscheidung zwischen diesen ist möglich auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie, die in der Grenze $c \to 0$ gelten muß.

Infolge seiner hohen DK [$\varepsilon = 58{\cdot}5$ bei 0° C nach Ulich und Nespital[1])] ist Hydrazin verhältnismäßig gut geeignet zur Anwendung der Debye-Hückelschen Theorie, selbst im Falle mehrwertiger Ionen. Als Grenzgesetz für $c \to 0$ gilt im Falle 1-2-wertiger Elektrolyte:

$$\log f_{\pm} = -\frac{1{\cdot}283 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot 2 \cdot \sqrt{6c} = -3{\cdot}11 \cdot \sqrt{c}, \qquad (3)$$

dagegen im Falle 1-1-wertiger Elektrolyte:

$$\log f_{\pm} = +\frac{1{\cdot}283 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \sqrt{2c} = -0{\cdot}898 \cdot \sqrt{c}. \qquad (4)$$

1) Ulich, H. und Nespital, W., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 221.

Die Anwendung dieser Formeln auf die Meßergebnisse zeigt eindeutig, daß man mittels (1) und (3) E_0-Werte erhält, die mit kleiner werdendem c gegen einen konstanten Grenzwert konvergieren, mittels (2) und (4) aber nicht. In Tabelle 1 zeigen die beiden letzten Spalten den guten Anschluß der Messungen an Formel (1) und (3). Der Mittelwert der letzten vier Meßwerte in Spalte 5 ist 0·7100. Diesen Wert nehmen wir als E_0-Wert. Mit Ausnahme der beiden Messungen 6b und 6c, die durch irgendeinen Fehler entstellt sind, zeigen die Werte der Spalte 5, vom Grenzwert 0·7100 ausgehend, erst einen geringen Abfall und für höhere Konzentrationen einen stärkeren Anstieg. Die Abweichungen vom mittleren Verlauf sind meist kleiner als 2 mV.

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	c Mol/Liter	E Volt	$E - 0{\cdot}0812 \cdot \log c$	$E - 0{\cdot}0812 \cdot (\log c - 3{\cdot}11 \cdot \sqrt{c})$
3	0·0597	0·5601	0·6595	0·7211
4a	0·0495	0·5515	0·6575	0·7135
6a	0·02694	0·5442	0·6714	0·7127
2	0·01937	0·5355	0·6746	0·7097
7a	0·01831	0·5286	0·6696	0·7037
4b	0·01578	0·5261	0·6725	0·7041
(6b	0·00878	0·5214	0·6883	0·7119)
1	0·00853	0·5154	0·6834	0·7067
5a	0·00690	0·5110	0·6866	0·7075
7b	0·00480	0·4991	0·6873	0·7048
8a	0·00443	0·4996	0·6907	0·7075
(6c	0·002006	0·4867	0·7055	0·7168)
5b	0·001897	0·4788	0·6999	0·7109
7c	0·001285	0·4632	0·6981	0·7071
8b	0·001237	0·4637	0·6998	0·7087
8c	0·000368	0·4298	0·7087	0·7135
—	0	$(-\infty)$	0·7100	0·7100

Die Dissoziation der Schwefelsäure als 1-2-wertiger Elektrolyt ist also zweifelsfrei erwiesen.

Zieht man von $E_0 = 0{\cdot}7100$ die Zahlen der Spalte 4 ab, so erhält man durch Division mit 0·0812 gemäß (1) empirische $\log f_{\pm}$-Werte, die wir zum besseren Vergleich mit der Theorie in Fig. 2 gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen haben. Die ausgezogene Linie gibt den Verlauf nach Formel (3) wieder, die gestrichelten Kurven den nach Bjerrum unter Berücksichtigung der „Ionenassoziation" für verschiedene Radiensummen a berechneten Verlauf[1]). Bis etwa $\sqrt{c} = 0{\cdot}1$ scheint

[1]) Wegen Literaturangaben und der angewandten Terminologie vgl. (II).

$a = 3{\cdot}0$ Å am besten zu passen; bei höheren Konzentrationen fallen die Meßwerte etwas tiefer.

Eine gut begründete Voraussage hinsichtlich des a-Wertes läßt sich nicht machen, da Leitfähigkeitsmessungen in diesem Falle keinen Rückschluß auf die Ionenradien gestatten. Hydrazin gehört nämlich zu den Lösungsmitteln, in denen starke Abweichungen vom STOKESschen Gesetz auftreten, wahrscheinlich weil durch die Wirkung der Ionenkräfte die quasikristalline Struktur des Mediums in der Umgebung der Ionen zerstört und somit die Viscosität erniedrigt, die Ionenbeweglichkeit über den erwarteten Wert hinaus erhöht wird[1]). Wir sind daher auf Analogieschlüsse angewiesen. In Kristallen zeigt

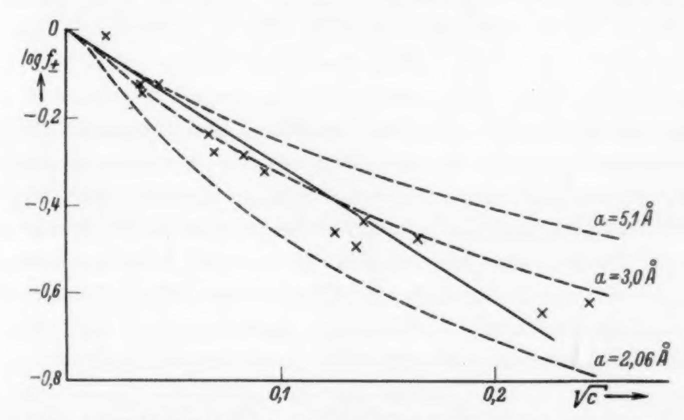


Fig. 2. Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure in Hydrazin.

das SO_4^{2-}-Tetraeder eine Raumbeanspruchung, die etwa einer Kugel von $2{\cdot}5$ Å Radius entspricht. In Wasser, wo das SO_4^{2-}-Ion ein temperaturkonstantes Beweglichkeits-Viscositätsprodukt besitzt[2]), so daß eine Radiusberechnung nach dem Gesetz von STOKES erlaubt ist, ergibt sich der Radius des wandernden Ions zu $2{\cdot}66$ Å. Das Ion ist also nicht hydratisiert, wie es ja auch in Kristallen keine Neigung zur Bildung von Anlagerungskomplexen erkennen läßt. Man wird also schließen dürfen, daß das SO_4^{2-}-Ion auch in Hydrazin nicht solvatisiert ist und ihm ein Radius von etwa $2{\cdot}6$ Å zukommt. Zu einer Radiensumme der beiden Ionen $N_2H_5^+$ und SO_4^{2-} von etwa $3{\cdot}0$ Å kann

[1]) Vgl. ULICH, H., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, II, § 17 bis 19. Leipzig 1933. ULICH, H., Z. angew. Ch. **49** (1936) 279. [2]) ULICH, H., Fortschr. Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. XVIII, H. 10. S. 17 bis 19.

man also jedenfalls nur gelangen, wenn man dem $N_2H_5^+$-Ion einen recht kleinen Radius zuschreibt. Ein so kleiner Betrag ist nur möglich, wenn das Ion nicht solvatisiert ist. Vielleicht sitzt seine Ladung exzentrisch.

Schwefelsäure in Wasser ergibt eine $\log f_\pm$-Kurve, die vom theoretischen Verlauf nach DEBYE-HÜCKEL-BJERRUM sehr viel steiler nach unten abfällt als in Hydrazin. Das kommt von der unvollständigen Dissoziation der Säure, welche wiederum ein Ausdruck der Konkurrenz der beiden „Basen" [in der BRÖNSTEDschen Ausdrucksweise[1]] H_2O und SO_4^{2-} um das Proton ist:

$$H_3O^+ + SO_4^{2-} = H_2O + HSO_4^-.$$

Auch in Hydrazin muß ein analoges Gleichgewicht bestehen:

$$N_2H_5^+ + SO_4^{2-} = N_2H_4 + HSO_4^-.$$

Da jedoch Hydrazin sehr viel basischer ist als Wasser, ist zu erwarten, daß die Dissoziation des Bisulfations in Hydrazin stärker ist als in Wasser und also die $\log f_\pm$-Kurve sich dem theoretischen Verlauf in Hydrazin besser anschmiegt als in Wasser. Das ist in der Tat der Fall. Immerhin darf man vielleicht den beobachteten Abfall der $\log f_\pm$-Werte unter die $a = 3{\cdot}0$ Å-Kurve bei höheren Konzentrationen auf die merklich werdende Bildung von Bisulfationen zurückführen. Diese Annahme würde sogar gestatten, in der Grenze $c \to 0$ einen etwas größeren a-Wert als 3·0 Å vorauszusetzen.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts haben wir für Gewährung eines I.G.-Stipendiums, der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule für geldliche Unterstützung zu danken. Einen Teil der Meßapparatur verdanken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

[1] Vgl. z. B. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 52.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen.

Von

K. v. Auwers und **R. Hügel.**

(Eingegangen am 12. 1. 37.)

Es wird das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen mit mehreren isolierten Konjugationen untersucht und festgestellt, daß im allgemeinen die Exaltationen entsprechend der Zahl dieser Konjugationen wachsen.

Bekanntlich läßt sich die Zahl der Äthylenbindungen im Molekül einer organischen Substanz mit Hilfe der Molrefraktion und -dispersion leicht und sicher bestimmen, wenn jene Bindungen getrennt voneinander liegen, und sich auch keine anderweitigen mehrfachen Bindungen in ihrer Nähe befinden. Verwickelter sind die Verhältnisse, wenn zwei oder mehr jener Bindungen konjugierte Systeme bilden, sei es gehäufte oder gekreuzte, ungestörte oder gestörte, doch ist auch hier bis zu einem gewissen Grade Klarheit geschaffen worden. Dagegen ist bis jetzt noch nicht geprüft worden, ob sich auch die Zahl isoliert liegender Konjugationen aus den spektrochemischen Konstanten ersehen läßt, d. h. ob jede Konjugation zu den spezifischen Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens einen bestimmten Beitrag liefert, ähnlich wie jede isolierte Äthylenbindung der Molrefraktion und -dispersion ein konstantes Inkrement hinzufügt.

Wir haben uns mit dieser Frage beschäftigt und zunächst eine Reihe möglichst einfach gebauter Verbindungen untersucht. Die Auswahl an geeigneten Substanzen ist beschränkt, da vielfach störende Einflüsse in den Molekülen hinderlich sind, oder die Stoffe wegen zu hoher Schmelzpunkte nicht im Schmelzfluß untersucht werden können. Wir haben fürs erste eine Reihe von Estern des Glykols und Glycerins mit gesättigten und ungesättigten Säuren gewählt, stießen jedoch auch hierbei auf Schwierigkeiten, da es nicht leicht war, Präparate von vollkommener Reinheit zu gewinnen, und aus diesem Grunde auf manche Substanz zunächst verzichtet werden mußte.

Die Ergebnisse unserer Beobachtungen sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Sdp.$_{12}$[1] Grad	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma$ %
1	Glykol-dibutyrat	121	1·000	1·426	+ 0·06	+ 0·05	+ 1	+ 1
2	Glykol-α-butyrat-β-crotonat	131	1·028	1·446	+ 0·37	+ 0·37	+ 12	+ 13
		128	1·026	1·447	+ 0·30	+ 0·32	+ 15	+ 14
3	Glykol-dicrotonat	143	1·057	1·470	+ 0·73	+ 0·76	+ 23	+ 26
		143	1·053	1·469	+ 0·78	+ 0·81	+ 26	+ 25
4	Glykol-diphenylacetat . .	235	1·148	1·542	+ 0·09	+ 0·10	+ 9	—
5	Glykol-α-phenylacetat-β-benzoat	—	1·166	1·550	+ 0·25	+ 0·27	+ 17	—
		234	1·165	1·549	+ 0·26	+ 0·28	+ 18	—
6	Glykol-dibenzoat, *in Chinolin*	—	—	—	+ 0·47	+ 0·48	+ 29	—
7	Glycerin-tributyrat[2] . . .	185	1·032	1·436	+ 0·03	+ 0·03	— 1	— 2
8	Glycerin-tricrotonat . . .	207	1·095	1·483	+ 0·71	+ 0·73	+ 25	—
9	Crotonsäure-äthylester[3]	38	0·919	1·425	+ 0·54	+ 0·57	+ 20	+ 21
10	Crotonsäure-anhydrid . .	114	1·039	1·474	+ 1·12	+ 1·17	+ 39	+ 42

Vergleicht man die ursprünglichen Konstanten der Verbindungen miteinander, so sieht man, daß Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex mit Abnahme des Sättigungsgrades steigen. Ebenso wachsen dabei die spezifischen Exaltationen um ziemlich konstante Beträge. Eine Ausnahme bildet nur das Glycerin-tricrotonat, das trotz seiner drei Doppelbindungen keine höheren Exaltationen aufweist als das Glykol-dicrotonat, das deren nur zwei besitzt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies an der Beschaffenheit des Präparates gelegen hat, die Ausnahme also nur eine scheinbare ist. Das Verhältnis beim Crotonsäure-anhydrid und dem Crotonsäure-äthylester entspricht dagegen der Erwartung, denn die Verbindung mit zwei Konjugationen weist doppelt so hohe Exaltationen auf wie die Substanz mit einer Konjugation; so wie es beim Glykol-dicrotonat und dem Glykol-butyrat-crotonat der Fall ist.

---

[1]) Durch Umrechnung erhaltene Mittelwerte. [2]) Scheij (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **18** (1899) 189) fand Sdp.$_{10}$ = 186°, d_4^{20} = 1·0324, n_D^{20} = 1·43587, $E\Sigma_D$ = + 0·03. [3]) Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2785, 2806.

Wir hatten die Absicht, unsere Versuche auf stärker ungesättigte Körper auszudehnen, z. B. die Ester des Glykols und Glycerins mit Zimtsäure und Phenylessigsäure, doch stellte sich ihr ein unerwartetes Hindernis in den Weg. Als feste Substanzen sollten sie in Lösung untersucht werden, und zwar in Chinolin, das sich im allgemeinen für solche Zwecke am besten bewährt hat. Es erwies sich aber in diesem Fall als ungeeignet, und dasselbe mußten wir für andere Mittel, wie Benzoesäure-äthylester und Phenylessigsäure-äthylester, feststellen. Aus den Beobachtungen berechneten sich gänzlich schwankende, zum Teil unmögliche $E\Sigma$-Werte, die auf unkontrollierbare Beziehungen zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel hindeuteten. Ähnliches ist zwar schon bei anderen Gelegenheiten beobachtet worden[1]), jedoch überraschte das Versagen des Chinolins, da es sich bei anderen Estern zwar nicht als ideales, aber doch als brauchbares Lösungsmittel für spektrochemische Zwecke erwiesen hatte[2]).

Nach den bisherigen Ergebnissen darf man zwar annehmen, daß im allgemeinen die Exaltationen von organischen Verbindungen entsprechend der Zahl der in ihren Molekülen vorhandenen isolierten Konjugationen steigen, daß aber die Beziehungen zahlenmäßig weniger scharf sind als bei anderen spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die gewährte Unterstützung unser bester Dank gesagt.

Präparate.

Vergleichende Versuche zur Darstellung der verschiedenen Ester ergaben meist, daß man die reinsten Präparate erhielt, wenn man eine passende Bromverbindung mit dem Silbersalz einer Säure in Xylol längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzte. Mitunter konnten jedoch die letzten Spuren von Brom aus den Reaktionsprodukten nur durch wiederholte Behandlung mit Silbersalz entfernt werden.

Für die Darstellung der Glycerinester erwies sich am besten, den Alkohol mit dem Anhydid der betreffenden Säure unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure zu erhitzen.

Wie im einzelnen Falle verfahren wurde, ergibt sich aus dem folgenden.

---

[1]) Vgl. z. B.: Hantzsch und Meisenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 101. Auwers und Heimke, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1032ff.

[2]) Auwers und Wolter, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1931**, 104.

Buttersäure-β-bromäthyl-ester. Zu 6·25 g Bromhydrin in der doppelten Menge Pyridin gab man unter Eiskühlung 5 g Butyrylchlorid, ließ das Gemisch 1 Stunde in Eis und darauf 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, goß in 5%ige Schwefelsäure, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, wusch die Lösung nach einander mit verdünnter Salzsäure, Soda und Wasser, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte zum Schluß. Es wurden 4·5 g des gebromten Esters erhalten, der unter gewöhnlichem Druck bei 190° bis 193°, unter 11 mm bei 80° bis 82° siedete.

$d_4^{20} = 1·338$; $n_{He}^{20} = 1·4525$. 0·1724 g Subst.: 0·1678 g $AgBr$.
$C_6H_{11}O_2Br$. Ber. Br 41·0. Gef. Br 41·4.

Glykol-dibutyrat. Äquimolekulare Mengen von Äthylenbromid und buttersaurem Silber verrieb man mit Xylol zu einem Brei und erhitzte dann im Ölbad auf 170° bis 175°. Nach 24 Stunden war noch unverändertes Silbersalz vorhanden; nach 36 Stunden war die Umsetzung vollendet. Man zog das Reaktionsgemisch im Soxleth-Apparat 3 Stunden mit Äther aus und rektifizierte dann. Unter gewöhnlichem Druck (749 mm) ging der Ester bei 235° bis 237° über; Würtz[1]) fand 240° Unter 11 mm Druck siedet der Körper bei 118° bis 121°.

Glykol-dicrotonat. Ein Versuch, bei dem äquimolekulare Mengen von Äthylenbromid und crotonsaurem Silber angewandt wurden, lieferte kein halogenfreies Präparat; auch als man das Bromid mit der dreifachen Menge Silbersalz 20 Stunden in Xylol kochte, enthielt das Reaktionsprodukt noch geringe Mengen von Halogen. Als man aber dieses Präparat nochmals mit etwas Silbersalz und Xylol 15 Stunden auf 165° bis 170° erhitzte, gewann man den Ester völlig halogenfrei. Sdp. 142° bis 144°.

43·87 mg Subst.: 96·94 mg CO_2, 27·25 mg H_2O.
$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60·6, H 7·1. Gef. C 60·3, H 7·0.

Glykol-α-butyrat-β-crotonat. Man versuchte zunächst diesen gemischten Ester aus dem β-Bromäthylester der Crotonsäure und buttersaurem Silber darzustellen, doch erwies sich das Präparat des gemischten Esters, das bei 92°/11 mm siedete sowohl bei der Analyse, wie bei der spektrochemischen Untersuchung als nicht genügend rein. Als man umgekehrt reinen Buttersäure-β-bromäthyl-ester mit 1 oder 1½ Molgew. crotonsaurem Silber 16 bis

[1]) Würtz, Ann. Chim. (3) 55 (1859) 436.

22 Stunden mit Xylol auf etwa 175° erhitzte, erhielt man Präparate des gemischten Esters, die fast bromfrei waren und durch Nachbehandlung mit Silbercrotonat rein erhalten werden konnten. Der Siedepunkt lag das eine Mal unter 11 mm, das andere Mal unter 12 mm Druck bei 130°.

34·98 Subst.: 77·06 mg CO_2, 24·60 mg H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60·0, H 8·1. Gef. C 60·1, H 7·9.

Glykol-di-phenylacetat. Als man Glykol (1 Molgew.) mit Phenylessigsäurechlorid (2 Molgew.) kochte und das Reaktionsprodukt im Vakuum (11 mm) destillierte, erhielt man eine stark chlorhaltige Fraktion, die bei 144° bis 145° überging, und eine zweite, die auch noch halogenhaltig war, vom Sdp. 234°. Die erste war vermutlich der β-Chloräthylester der Phenylessigsäure, während die andere durch Nachbehandlung mit phenylessigsaurem Silber in den reinen Phenylessigester des Glykols vom Sdp. 240° übergeführt werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch kochte man Äthylenbromid und die dreifach molekulare Menge phenylessigsauren Silbers 1 Tag mit Xylol und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Der halogenfreie Ester ging unter 12 mm Druck bei 234° bis 236° über.

40·94 mg Subst.: 109·00 mg CO_2, 23·52 mg H_2O.
$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72·5, H 6·1. Gef. C 72·6, H 6·4.

Glykol-dibenzoat. Wurde nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt und zeigte den in der Literatur angegebenen Smp. 73° [1]).

Glykol-α-phenylacetat-β-benzoat. Es wurde zunächst nach der Vorschrift von Auwers und Bergs [2]) der β-Bromäthylester der Benzoesäure dargestellt. $Sdp._{11}$ 140° bis 141°; Auwers und Bergs: $Sdp._{15}$ 147° bis 149°. Der durch vielstündiges Kochen dieses Esters mit der äquimolekularen Menge phenylessigsauren Silbers erhaltene gemischte Ester enthielt noch etwas Brom und wurde daher nochmals, gleichfalls in Xylol, mit überschüssigem Silbersalz 2 Tage auf 160° erhitzt. Nunmehr war das Produkt bromfrei und siedete bei 233° bis 234°/12 mm.

50·94 mg Subst.: 133·93 mg CO_2, 24·95 mg H_2O.
$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71·8, H 5·7. Gef. C 71·7, H 5·5.

---

[1]) Gabriel und Heymann, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 2498.
[2]) Auwers und Bergs, Liebigs Ann. Chem. **332** (1902) 209.

Glycerin-tributyrat. Partheil und v. Velsen[1]) haben diesen Körper durch Erhitzen von 1,2,3-Tribrompropan und buttersaurem Silber in Xylol dargestellt. Nach dieser Methode erhielten wir jedoch ein Produkt, das nach mehrfacher Rektifikation noch halogenhaltig war und nicht genügend scharf siedete. Auch das Verfahren von Scheij[2]) lieferte uns kein befriedigendes Ergebnis. Schließlich erhitzten wir 4 g (1 Molgew.) Glycerin mit 25 g (4 Molgew.) Buttersäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 21 Stunden im Ölbad auf 204° Bei der Destillation des Reaktionsgemisches gingen unter 12 mm Druck bei 68° bis 70° 15·3 g Buttersäure über, bei etwa 90° ungefähr 0·6 g Buttersäureanhydrid und bei 185° 12·0 g Tributyrin. Die dritte Fraktion nahm man in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Soda und dann mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte zum Schluß. Bei 185° bis 186°/12 mm gingen 9·2 g Triester über, der in allen Konstanten aufs beste mit dem reinsten von Scheij erhaltenen Präparat übereinstimmte.

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Formel	Mol-Gew.	Proz.-Gehalt	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t
1	Glykol-dibutyrat	$C_{10}H_{18}O^{<}_2O''_2$	202·14	100	19·9	1·0005	1·42393	1·426	3153
2	Glykol-α-butyrat-β-crotonat	$C_{10}H_{16}O^{<}_2O''_2$F	200·13	100	19·3 21·2	1·0282 1·0252	1·44385 1·44113	1·4467 1·4440	5385 5117
3	Glykol-dicrotonat	$C_{10}H_{14}O^{<}_2O''_2$F$_2$	198·11	100 100	18·6 21·6	1·0588 1·0529	1·46667 1·46474	1·4705 1·4685	7950 7755
4	Glykol-di-phenylacetat .	$C_{18}H_{18}O^{<}_2O''_2$F$_6$	298·14	100	20·0	1·1483	1·53749	1·5422	5534
5	Glykol-α-phenylacetat-β-benzoat	$C_{17}H_{16}O^{<}_2O''_2$F$_6$	284·13	100	20·3 18·6	1·1658 1·1662	1·54442 1·54484	1·5495 1·5499	5620 5624
6	Glykol-dibenzoat *in Chinolin*	$C_{16}H_{14}O^{<}_2O''_2$F$_6$	270·11	14·967	18·4 18·4	1·1059 1·0941	1·60853 1·61853	1·6166 1·6271	6377 6493
7	Glycerin-tributyrat. . . .	$C_{15}H_{26}O^{<}_3O''_3$	302·21	100	21·8	1·0303	1·43251	1·5348	4401
8	Glycerin-tricrotonat . . .	$C_{15}H_{20}O^{<}_3O''_3$F$_3$	296·16	100	19·5	1·0950	1·47885	1·4826	4921
10	Crotonsäure-anhydrid . .	$C_8H_{10}O^{<}O''_2$F$_2$	154·08	100	18·3	1·0410	1·47065	1·4750	4859

[1]) Partheil und v. Velsen, Ar. Pharm. **238** (1900) 267. [2]) Scheij, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **18** (1899) 189.

Glycerin-tricrotonat. Wurde analog aus Glycerin und Crotonsäureanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen Schwefelsäure dargestellt, jedoch erhitzte man das Gemisch nur 1/4 Stunde auf 200°, da es sich stark verfärbte. Nach der Aufarbeitung, die wie beim Tributyrin durchgeführt wurde, siedete der Triester bei 207° bis 208°/12 mm.

43·76 mg Subst.: 97·06 mg CO_2, 26·83 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60·8, H 6·8. Gef. C 60·5, H 6·9.

Der Ester ist ein sehr zähflüssiges, farbloses Öl.

Crotonsäure-anhydrid. Wurde nach Luniak[1]) aus crotonsaurem Natrium und Crotonylchlorid dargestellt. Das Präparat siedete bei 110° bis 112°/10 mm, was gut zur Angabe von Luniak: Sdp.$_{12}$ 113·5° bis 114·5° stimmt.

Das

Beobachtungsmaterial.

ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Dichten sind, wie bei allen spektrochemischen Untersuchungen im hiesigen Institut, auf den luftleeren Raum bezogen.

Tabelle 2.

n^t_{He}	n^t_β	n^t_γ	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
426	3153	1·43607	51·45	51·57	51·69	51·79	0·80	0·81	1·28	1·29	+ 0·12	+ 0·10	+ 0·01	+ 0·01
467	5385	1·45989	50·95	51·69	51·22	51·97	0·89	1·00	1·42	1·60	+ 0·74	+ 0·75	+ 0·11	+ 0·18
440	5117	1·45713	—	51·56	—	51·86	—	1·02	—	1·62	+ 0·61	+ 0·64	+ 0·13	+ 0·20
705	7950	1·48757	50·45	51·89	50·75	52·25	0·98	1·21	1·57	1·98	+ 1·44	+ 1·50	+ 0·23	+ 0·41
685	7755	1·48533	—	51·99	—	52·36	—	1·23	—	1·97	+ 1·54	+ 1·61	+ 0·25	+ 0·40
422	5344	—	80·87	81·15	81·43	81·74	1·82	1·99	2·93	—	+ 0·28	+ 0·31	+ 0·17	—
495	6205	—	76·27	76·99	76·81	77·59	1·75	2·05	2·82	—	+ 0·72	+ 0·78	+ 0·30	—
499	6249	—	—	77·01	—	77·61	—	2·06	—	—	+ 0·74	+ 0·80	+ 0·31	—
166	3774	—	71·67	72·93	72·19	73·50	1·68	2·16	2·71	—	+ 1·26	+ 1·31	+ 0·48	—
271	4937													
348	44012	1·44471	76·08	76·16	76·43	76·52	1·17	1·16	1·89	1·86	+ 0·08	+ 0·09	— 0·01	— 0·03
326	49217	—	74·59	76·68	75·03	77·20	1·45	1·81	2·32	—	+ 2·09	+ 2·17	+ 0·36	—
750	48596	1·49568	39·62	41·34	39·87	41·67	0·83	1·15	1·32	1·87	+ 1·72	+ 1·80	+ 0·32	+ 0·55

[1]) Luniak, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 915.

Marburg, Chemisches Institut.

Berichtigung und Ergänzung zur Arbeit: „Zur Spektrochemie von Pyridin- und Pyridonderivaten"[1].

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 12. 1. 37.)

In Tabelle 2 auf S. 36 muß es statt

9a	Dichlorpyridin-2-aldehyd in Chinolin	—0·21	—0·22	+29
9b	2,6-Dichlorpyridin-4-aldehyd in Chinolin	—0·28	—0·28	+23

heißen:

9a	4,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd in Chinolin	—0·22	—0·26	—
9b	5,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd in Chinolin	—0·20	—0·19	+29
9c	2,6-Dichlorpyridin-4-aldehyd in Chinolin	—0·28	—0·28	+23

Entsprechend sind in Tabelle 4 auf S. 40 die Nummern der drei Dichlorpyridinaldehyde: 9a, 9a, 9b in 9a, 9b, 9c abzuändern.

Ferner sind versehentlich in jener Arbeit die Konstanten der verschiedenen als Lösungsmittel verwendeten Präparate von Chinolin nicht angegeben worden. Da ohne Kenntnis dieser Daten die Richtigkeit der in den Tabellen der für M_α, M_D, $M_\beta - M_\alpha$ usw. aufgeführten Werte nicht nachgeprüft werden kann, seien hier nachträglich wenigstens die Mittelwerte jener Konstanten mitgeteilt. Die Faktoren zur Umrechnung auf die jeweilige Versuchstemperatur sind je 1° für die Dichte 0·00085 und für die Indices 0·00045.

	d_4^{20}	n_α^{20}	n_{He}^{20}	n_β^{20}
Präparat I	1·0940	1·61758	1·62675	1·64874
„ II	1·0940	1·61836	1·62705	1·64936
„ III	1·0940	1·61795	1·62700	1·64922
„ IV	1·0939	1·61778	1·62673	1·64909
„ V	1·0939	1·61711	1·62628	1·64826
„ VI	1·0937	1·61723	1·62591	1·64824

Von den in Tabelle 4 verzeichneten Substanzen wurden untersucht

in Präparat I: Nr. I, 11, 13, 15, 20, 21, 22; III, 3, 5, 8, 9, 10;
„ „ II: „ I, 12, 16; II, 10, 10a; III, 7, 14, 16;
„ „ III: „ III, 9a, 9c, 13;
„ „ IV: „ II, 5, 5a, 9b;
„ „ V: „ I, 8, 19;
„ „ VI: „ I, 14, 17, 18; III, 6.

[1]) Z. physik. Chem. (A) 164 (1933) 33.

Marburg, Chemisches Institut.

Über die Gültigkeit der TRAUBEschen Regel für die Grenzfläche flüssig | flüssig[1]).

Von

Sonja Boas-Traube und M. Volmer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 37.)

Es wurde die Gültigkeit der TRAUBEschen Regel für die Grenzfläche Wasser | Benzol untersucht und bei Zusatz der sechs ersten Glieder der Fettsäurereihe bestätigt.

Aus der Darstellung nach der SZYSZKOWSKIschen Formel geht hervor, daß der Platzbedarf der Fettsäuren an der Grenze Wasser | Benzol etwa zwei- bis dreimal kleiner ist als an der Grenze Wasser | Luft.

Die Diskussion der Meßergebnisse der Grenzflächenspannungsuntersuchungen ergab weitere Folgerungen über den Molekularzustand. In der Grenzfläche sind die Säuren ebenso wie in der wäßrigen Phase monomolekular, im Benzol sind die höheren Glieder bimolekular. Die Ameisensäure ist im vorliegenden Konzentrationsintervall monomolekular, die Essigsäure im Dissoziationsgleichgewicht. Die letzten Folgerungen sind durch direkte Verteilungsmessungen bestätigt.

Nach einer systematischen Untersuchung der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen anorganischer und organischer Stoffe, bei der J. TRAUBE[2]) feststellte, daß, im Gegensatz zu den Lösungen anorganischer Salze, Säuren und Basen, zahlreiche organische Stoffe, wie z. B. Alkohole, Äther, Ester, Ketone und Fettsäuren, die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigten, gelangte er zu der Einteilung der Stoffe in kapillaraktive und kapillarinaktive bzw. oberflächenaktive und oberflächeninaktive.

Aus einer Arbeit über die „Kapillaritätskonstante organischer Stoffe in wäßrigen Lösungen“[3]) ging dann hervor, daß für homologe Reihen oberflächenaktiver Stoffe, wie Alkohole, Fettsäuren usw., die Differenz der Oberflächenspannung von Wasser und äquivalenten Lösungen der homologen Stoffe $\sigma_W - \sigma_L$ mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, und zwar in gleichem geometrischem Verhältnis.

TRAUBE gelangte so zu dem Satze, daß in den Reihen homologer, oberflächenaktiver Stoffe die Oberflächenaktivitäten $\sigma_W - \sigma_L$ mit wach-

[1]) Dissertation der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, eingereicht am 29. Juni 1936 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) TRAUBE, J., Ber. dtsch. chem. Ges. 17 (1884) 2294. J. prakt. Chem. 31 (1885) 177. [3]) Liebigs Ann. Chem. 265 (1891) 27.

sender CH_2-Gruppenzahl annähernd in dem Verhältnis $1 : 3 : 3^2 : 3^3$ usw. zunehmen. Die Oberflächenaktivitäten steigen geometrisch an, während das Molekulargewicht der gelösten Stoffe arithmetisch zunimmt.

Traube wies die Gültigkeit der Regel unter Anwendung der Steighöhen- und Tropfengewichtsmethode nur bis zum fünften Gliede der homologen Reihen nach. Später zeigte es sich, daß z. B. die Fettsäurereihe der Regel bis zur Undecylsäure folgte[1]).

Für höhere Glieder der Reihen findet man die Regel nicht mehr bestätigt, weil die gelösten Stoffe mehr oder weniger kolloide Partikeln bilden und die Konzentration der wahren Lösung unmeßbar klein ist[2]).

Zu interessanten Folgerungen führte die Regel zunächst in biologischer Hinsicht, als Traube die nahen Beziehungen der Oberflächenspannung zu osmotischen Vorgängen verschiedenster Art feststellte[3]). Es zeigte sich eine völlige Parallelität der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen und ihrer Fähigkeit, in pflanzliche und tierische Zellen einzudringen. Hiervon ausgehend, stellten Traube und andere Forscher fest, daß die verschiedensten biologischen Vorgänge osmotischer Art der genannten Regel folgen.

Setzt man z. B. Kaulquappen in äquivalente Lösungen von Alkoholen, Estern usw., so werden sie narkotisiert, sofern die Konzentrationen der Lösungen im Verhältnis $1 : 3 : 3^2$ stehen. Rote Blutkörperchen werden nach der gleichen Regel aufgelöst. Kleine Crustaceen schwimmen in einem einseitig geschwärzten Rohre, das mit alkoholischen Lösungen gefüllt ist, aus der Helligkeit ins Dunkle, wenn die Konzentrationen der Lösungen in dem angegebenen Verhältnis stehen. Befruchtete in Seewasser befindliche Seeigeleier entwickeln sich gleich schnell, wenn die Mengen hinzugefügter oberflächenaktiver homologer Stoffe im Verhältnis $1 : 3 : 3^2$ . . stehen.

Die Regel gilt ebenfalls für zahlreiche physikalisch-chemische und kolloid-chemische Vorgänge, bei denen die Oberflächenspannung eine Rolle spielt. So macht sie sich unter anderem geltend bei der Beeinflussung der Benetzbarkeit von in Wasser verteilten Stoffen, wie Anthracen oder Naphthalin, durch Alkohole, Fettsäuren usw. Der Konzentrationsquotient ist hierbei ebenfalls meist 3[4]).

1) Windisch und Dietrich, Biochem. Z. **97** (1919) 135. 2) Traube und Klein, Kolloid-Z. **29** (1921) 236. 3) Pflügers Arch. **105** (1904) 541; **123** (1908) 420; **131** (1910) 511; **140** (1911) 109; **153** (1913) 276. 4) Weber und Chatterji, Kolloid-Beih. **38** (1933) 412.

Ursprünglich wurde die Regel nur für das System flüssig | gasförmig bestätigt, später wurde sie auch auf die Systeme fest | flüssig und fest | gasförmig angewendet, und zwar vor allem auf das Gebiet der Adsorption. Verwendet man Kohle als Adsorptionsmittel, so zeigt es sich, daß in den meisten Fällen ein in Wasser gelöster Stoff um so besser adsorbiert wird, je grenzflächenaktiver er ist. Man vergleicht bei diesen Vorgängen nicht die Erniedrigung der Grenzflächenspannung, sondern die adsorbierten Mengen.

Ein Stoff mit größerer Kapillaraktivität kann daher in merklich geringerer Konzentration einen weniger kapillaraktiven von der Kohlenoberfläche verdrängen. O. WARBURG[1]) stellte fest, daß verschiedene an Kohlenoberflächen verlaufende Oxydationsvorgänge, wie z. B. die Oxalsäureoxydation durch kapillaraktive Stoffe, wie Urethane, der TRAUBEschen Regel entsprechend gehemmt werden.

Die Regel macht sich auch geltend bei der Hemmung vieler fermentativer katalytischer Prozesse, bei denen feste Stoffe beteiligt sind, insbesondere bei Gärungs-, Atmungs- und Assimilationsvorgängen.

Nach Messungen von FREUNDLICH[2]) nimmt die Adsorption von Fettsäuren in wäßriger Lösung an Blutkohle ebenfalls annähernd nach der TRAUBEschen Regel zu. Es gibt jedoch gewisse Kohlesorten, die die Glieder einer homologen Reihe in umgekehrter Folge adsorbieren. Die Adsorbierbarkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Es handelt sich meist um besonders vorbehandelte Zuckerkohle, die angeblich mit ihren äußerst feinen Poren Stoffen mit großem Molekularvolumen den Eintritt erschwert, so daß eine Umkehrung der Regel erfolgt[3]).

Eine Umkehrung der Regel wurde auch bei der Adsorption von Fettsäuren aus Toluollösungen an Silikagel gefunden[4]). Man kann diese Erscheinung darauf zurückführen, daß die Verwandtschaft des „fettigen“ Kohlenwasserstoffrestes zum Toluol mit zunehmender Kettenlänge wächst, während in wäßrigen Lösungen gerade der umgekehrte Fall eintritt.

---

[1]) WARBURG, O., Pflügers Arch. **155** (1914) 547. [2]) FREUNDLICH, Z. physik. Chem. **57** (1907) 385; **73** (1910) 385. [3]) SABALITSCHKA, TH., Pharmaz. Ztg. **74** (1929) 382. DUBININ, M., Z. physik. Chem. **150**, 145. OCKRENT, C., J. chem. Soc. London **1932**, 1864. HEYMANN, E. und BOYE, E., Kolloid-Z. **59** (1932) 153. ILIIN, B., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 403. KNOP, W., Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83** (1933) 125. [4]) HOLMES, H. N. und MACKELVEY, J. physic. Chem. **32** (1928) 1522.

Von TRAUBE wurde die Regel auf rein empirischem Wege gefunden, eine theoretische Begründung erfuhr sie erst durch LANGMUIR[1]). HARKINS und LANGMUIR gehen von der Annahme aus, daß die Moleküle der gelösten Substanz in der Flüssigkeitsoberfläche gerichtet werden, und zwar in der Weise, daß die lyophile Gruppe der Molekel in die Lösung taucht, während die lyophobe Kohlenwasserstoffkette in die Gasphase hineinragt. Für die niederen Glieder einer homologen Reihe nehmen sie eine völlige Ausbreitung der CH_2-Gruppen in der Oberfläche an, eine Aufrichtung erfolgt erst bei höheren Konzentrationen.

Geht man bei allen Gliedern einer homologen Reihe von der Vorstellung aus, daß nur die hydrophile Gruppe von Wassermolekülen umgeben ist, während die Kohlenwasserstoffkette aus der Oberfläche herausragt[2]), so würde man, um den Kohlenwasserstoffrest unterzutauchen, eine Arbeit gegen den Binnendruck leisten müssen. Diese Arbeit vergrößert sich bei jeder neu hinzukommenden CH_2-Gruppe um den gleichen Betrag. Die Arbeiten, die man anwenden muß, um eine Molekel des $x$ten bzw. $(x+1)$ten Gliedes einer homologen Reihe aus der Oberfläche in das Innere der Lösung zu tauchen, seien U_x bzw. U_{x+1}. Wendet man dann für verdünnte Lösungen den BOLTZMANNschen Satz an, so sind die Molekelzahlen n_x und n_{x+1} und die zweidimensionalen osmotischen Drucke der adsorbierten Moleküle π_x und π_{x+1} bei gleicher Konzentration der Lösungen in der Volumphase durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{n_{x+1}}{n_x} = \frac{\pi_{x+1}}{\pi_x} = e^{(U_{x+1} - U_x)/kT}.$$

Die TRAUBEsche Regel besagt demnach, daß der Unterschied in den Arbeiten, die notwendig sind, um je eine Molekel zweier aufeinanderfolgender Stoffe einer homologen Reihe aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, konstant ist.

Voraussetzung für diese Ableitung ist das Vorhandensein genügend kleiner Konzentrationen. Jedoch bleibt die Gültigkeit der Regel auch für recht konzentrierte Lösungen bestehen[3]).

Während nun die TRAUBEsche Regel in bezug auf die Grenzflächenspannungen flüssig|gasförmig und fest|flüssig nach ver-

[1]) LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1883. [2]) VOLMER, M., Z. physik. Chem. **115** (1925) 259. Die Physik **1** (1933) H. 3. CASSEL, H. und FORMSTECHER, M., Kolloid-Z. **61** (1932) 18. [3]) TRAUBE, I., Liebigs Ann. Chem. loc. cit. WEBER, L. I. und STERNGLANZ, P., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 241.

schiedensten Richtungen untersucht worden ist, liegen für die Grenzfläche flüssig | flüssig nur vereinzelte Messungen vor. Neben dem System fest | flüssig ist gerade diese Grenzfläche in biologischer Hinsicht von Bedeutung, wenn man z. B. an die pflanzliche und tierische Zelle denkt.

Aus einigen Messungen von HARKINS und HUMPHERY[1]), die unter anderem die Grenzflächenspannung von Wasser | Benzol unter Zusatz von Ameisen-, Essig- und Buttersäure untersuchten, ließ sich vermuten, daß auch hier die TRAUBEsche Regel gilt[2]).

In vorliegender Arbeit soll nun festgestellt werden, wie weit sich für das System Wasser | Benzol unter Zusatz der ersten sechs Glieder der Fettsäurereihe derartige Regelmäßigkeiten geltend machen, und zwar in Hinsicht auf die Änderung der Grenzflächenspannung wie auch der Verteilung zwischen den beiden Phasen.

Experimenteller Teil.

Die Grenzflächenspannung wurde mit dem Stalagmometer gemessen, und zwar mit einem Apparat, der sich von der gewöhnlichen Form durch einige Abänderungen, wie z. B. Verkleinerung der Abtropffläche, unterscheidet und so diese Methode auch für Messungen an der Grenzfläche flüssig | flüssig brauchbar macht[3]).

Eine genau abgemessene Menge wäßriger Fettsäurelösung bekannter Konzentration wurde mit der gleichen Menge Benzol in eine Glasstöpselflasche gefüllt, kurze Zeit kräftig geschüttelt und dann mehrere Stunden sich selbst überlassen. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur beim Einstellen des Lösungsgleichgewichtes nicht mehr als um etwa 1° schwankte. Nachdem sich die Lösungen im Gleichgewicht befanden, entnahm man zunächst der unteren wäßrigen Schicht eine Menge, die zur Füllung des Stalagmometers ausreichte. Damit die wäßrige Lösung auch nicht durch Spuren der darüber befindlichen Benzollösung verunreinigt sein konnte, wurde zu ihrer Entnahme eine Pipette benutzt, die sich beim Durchführen durch die Benzolschicht mit einem Glasschliff fest schließen ließ.

Die das Glas besser benetzende wäßrige Lösung läßt man dann aus dem Stalagmometer in die Benzollösung eintropfen. Die Ab-

[1]) HARKINS und HUMPHERY, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 242. [2]) FREUNDLICH, H., Kapillarchemie **1** (1930) 122. [3]) TRAUBE und WEBER, Biochem. Z. **219** (1930) 468.

tropffläche des Stalagmometers befindet sich ungefähr 2 cm unterhalb der Oberfläche der Benzollösung.

Das Stalagmometer und ebenfalls das die Benzollösung enthaltende Glasgefäß befanden sich in einem Thermostaten, der es ermöglichte, die Temperatur auf einige Zehntel Grade konstant zu halten. Sämtliche Messungen erfolgten bei 20° ± 0·3°. Die Tropfenbildungsgeschwindigkeit betrug etwa 12 Sekunden. Jede Messung wurde mehrmals wiederholt.

Es wurden die reinsten von Merck und Kahlbaum hergestellten Substanzen verwendet. Das bereits einmal destillierte Wasser wurde nochmals über Kaliumpermanganat gereinigt. Die gesuchte Grenzflächenspannung σ_{12} wurde dann folgendermaßen berechnet:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{23} \cdot z_{23}}{d_{23}} \frac{d_{12}}{z_{12}}.$$

Hierbei bedeuten:

σ_{23} eine bekannte Grenzflächenspannung,
z_{12} die gefundene Tropfenzahl,
z_{23} die der Grenzflächenspannung σ_{23} entsprechende Tropfenzahl,
d_{12} die Differenz der spezifischen Gewichte bzw. der Auftrieb von Phase 1 in Phase 2,
d_{23} die Differenz der spezifischen Gewichte bzw. der Auftrieb von Phase 2 in Phase 3.

Als bekannte Grenzflächenspannung wurde der zuverlässig ermittelte Wert von Wasser | Luft eingesetzt, und zwar beträgt er bei 20° C 72·5 Dyn/cm. Man kann natürlich ebenso auf den Wert irgendeiner anderen genau bekannten Grenzflächenspannung beziehen und muß nur die jeweils dazugehörige Tropfenzahl bestimmen. Die Grenzflächenspannung einer mit Benzol gesättigten wäßrigen Lösung gegen eine mit Wasser gesättigte Benzollösung betrug 38·2 Dyn/cm. Dieser Wert liegt oberhalb der bisher gemessenen Werte. Nach Harkins und Cheng[1]) beträgt er bei 20° 34·96 Dyn/cm und nach Bartell und Miller[2]) bei 25° 34·6 Dyn/cm. Die eigenen Messungen wurden wegen dieser Unstimmigkeit sehr oft wiederholt, wobei sich stets der gleiche Wert von 38·2 Dyn/cm ergab.

Die Verteilung der Fettsäuren zwischen Wasser und Benzol wurde durch Titration beider Phasen bestimmt. Es wurde mit

---

[1]) Harkins und Cheng, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 35. [2]) Bartell und Miller, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1961.

$^1/_{10}$ norm. Natronlauge titriert. Als Indikator diente Phenolphthalein. Zum Teil wurden die Titrationen mit Hilfe einer Mikrobürette ausgeführt. Die Verteilung wurde bei der gleichen Temperatur von $20^\circ \pm 0{\cdot}5^\circ$ vorgenommen wie die Grenzflächenspannungsmessungen. Die Benzollösung wurde mit einigen Kubikzentimetern destillierten Wassers unterschichtet und während des Titrierens kräftig geschüttelt. Die Übereinstimmung der so ermittelten Konzentration der Benzollösung, gegenüber der aus der Differenz zwischen der eingewogenen Gesamtmenge und der gemessenen Konzentration der wässrigen Lösung berechneten, war sehr genau. Es handelte sich meist nur um Abweichungen in der dritten Dezimalen. Sämtliche Titrationen wurden mehrmals wiederholt.

Ergebnisse.

Fig. 1 gibt unsere Meßresultate über die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der wässrigen Phase für die sechs ersten Fettsäuren wieder.

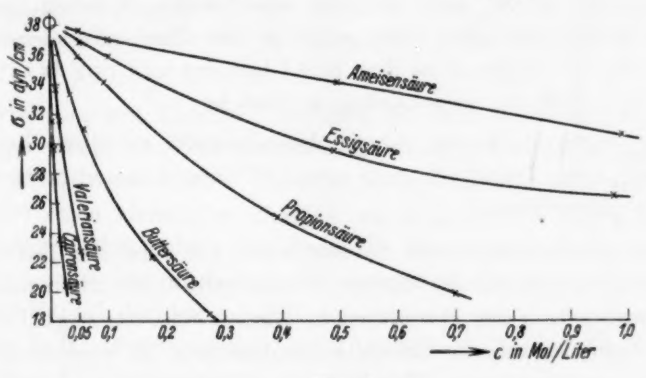


Fig. 1.

Jede der Kurven folgt der von SZYSZKOWSKI an Wasseroberflächen gefundenen Gesetzmäßigkeit[1]):

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right).$$

Es bedeuten: σ_0 Grenzflächenspannung der reinen miteinander gesättigten Lösungsmittel, σ Grenzflächenspannung der Lösung, c Konzentration der wässrigen Lösung, A und B Konstanten. Die Gleichung

[1]) Z. physik. Chem. **64** (1908) 385.

von SZYSZKOWSKI läßt sich aus der thermodynamischen GIBBSschen Gleichung

$$\eta = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d_\sigma}{d_c}$$

ableiten durch Einführung der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme[1]):

$$\eta = \frac{1}{\Omega} = \frac{c}{k + 2\beta c}.$$

(η = Zahl der Mole pro Flächeneinheit, Ω = Oberfläche, die 1 Mol adsorbiert, β = doppelte von 1 Mol ausgefüllte Fläche, k Verteilungskonstante zwischen Lösung und Grenzfläche.) Dabei werden die Konstanten der SZYSZKOWSKIschen Gleichung

$$B = \frac{RT}{2\beta\sigma_0}, \quad A = \frac{k}{2\beta}.$$

Falls die Gleichung von SZYSZKOWSKI experimentell erfüllt ist, treffen für derartige Adsorptionsschichten die Annahmen zu, die bei der Ableitung der LANGMUIRschen Isothermen gemacht wurden, nämlich, daß man die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekeln vernachlässigen kann, also das Glied a/Ω^2 in der Zustandsgleichung der Grenzfläche (in Analogie zu dem a/v^2-Glied der VAN DER WAALSschen Gleichung) nicht zu berücksichtigen braucht.

Für nicht zu dichte Adsorptionsschichten ist diese Zustandsgleichung von VOLMER[2]) $\pi(\Omega - \beta) = RT$ der LANGMUIRschen Isothermen gleichwertig.

Daß die Gleichung von SZYSZKOWSKI wie auch die TRAUBEsche Regel für die Grenzfläche Wasser|Benzol erfüllt ist, wenn man für c die Konzentration der Fettsäuren in Wasser einsetzt, zeigt Tabelle 1. Da die Erniedrigung der Grenzflächenspannung im wesentlichen nur von den undissoziierten Molekülen hervorgerufen wird und nicht von ihren Ionen, wurde von der durch Titration gefundenen Gesamtkonzentration der Bruchteil der dissoziierten Moleküle abgezogen[3]). Der sich daraus ergebende Wert wurde für c in die Gleichung von SZYSZKOWSKI eingesetzt. Tabelle 2 stellt die TRAUBEsche Regel für die Fettsäurereihe an der Grenzfläche Wasser/Luft dar[4]).

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) Nr. 9. [2]) VOLMER, M., Z. physik. Chem. **115** (1925) 259. Die Physik **1** (1933) H. 3. [3]) Verwendet wurden die von KOHLRAUSCH im „Leitvermögen der Elektrolyte“ (1916) angegebenen Dissoziationsgrade. [4]) FREUNDLICH, Kapillarchemie **1** (1930) 81.

Tabelle 1.

	B	$\frac{2\beta}{N}$	A	$\frac{1}{A} = 0$	$\frac{o_{n+1}}{o_n}$
Ameisensäure	0·628	$16·7 \cdot 10^{-16}$	0·887	1·12	—
Essigsäure	0·695	$15·2 \cdot 10^{-16}$	0·511	1·96	1·8
Propionsäure	0·695	$15·2 \cdot 10^{-16}$	0·223	4·48	2·3
Buttersäure	0·733	$14·4 \cdot 10^{-16}$	0·063	15·8	3·5
Valeriansäure	0·733	$14·4 \cdot 10^{-16}$	0·0160	62·5	3·9
Capronsäure	0·700	$15·1 \cdot 10^{-16}$	0·0048	208	3·3

Tabelle 2.

	B	$\frac{2\beta}{N}$	A	$\frac{1}{A} = 0$	$\frac{o_{n+1}}{o_n}$
Ameisensäure	(0·125)	$44·3 \cdot 10^{-16}$	1·38	0·73	—
Essigsäure	0·125	$44·3 \cdot 10^{-16}$	0·352	2·84	3·9
Propionsäure	0·132	$42 \cdot 10^{-16}$	0·112	8·93	3·1
Buttersäure	0·179	$31 \cdot 10^{-16}$	0·051	19·6	2·2
Valeriansäure	0·179	$31 \cdot 10^{-16}$	0·0146	68·5	3·5
Capronsäure	0·179	$31 \cdot 10^{-16}$	0·0043	233	3·4

Wie man aus Tabelle 1 erkennt, ist, mit Ausnahme der ersten Zahl, der Wert des TRAUBEschen Quotienten ebenfalls ungefähr 3. Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt, daß die Konstante B in Tabelle 1 etwa viermal so groß ist wie in Tabelle 2. Da diese Konstante dem Platzbedarf der Molekeln umgekehrt proportional ist, so geht daraus hervor, daß die Fettsäuremoleküle an der Grenzfläche Wasser | Benzol dichter gelagert sein müssen als an der Grenzfläche Wasser | Luft. Berechnet man die Konstante $2\beta/N$, die der vierfachen wirklichen Flächenbedeckung einer Molekel entspricht, so sieht man, daß ihr Wert etwa zwei- bis dreimal kleiner ist als der aus Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Fettsäurelösungen berechnete. Diese Tatsache läßt sich verstehen, denn die sauerstoffhaltigen Gruppen werden wieder dem Wasser zugekehrt sein und die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste in diesem Falle in das Benzol hineinragen. Die Fettsäuremolekeln stellen daher gleichgerichtete Dipole dar, die sich abstoßen. Der Platzbedarf ist bedingt durch die Größe dieser Abstoßung. Die wirksame Dielektrizitätskonstante an der Grenze Benzol-Wasser ist größer als an der Grenze Luft-Wasser, was zu dem beobachteten Effekt führen muß.

Harkins und King[1]) folgern aus ihren Messungen im Gegensatz zu unserem Befund, daß die Zahl der maximal adsorbierten Buttersäuremolekeln an der Grenzfläche Wasser | Benzol die gleiche ist wie an der Grenzfläche Wasser | Luft. Die Zahl der Mole pro Flächeneinheit rechnen sie aus der Gibbschen Adsorptionsgleichung:

$$\eta = -\frac{1}{RT} c \left(\frac{d_\sigma}{d_c}\right)$$

aus. Dabei ergibt sich für die Oberfläche Wasser | Luft bei $c = 0{\cdot}05$ eine Sättigungsdichte von $2{\cdot}8 \; 10^{14}$ Molekülen pro Kubikzentimeter, die bei weiterer Konzentrationserhöhung konstant bleibt. Die entsprechende Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen wird von Harkins ohne Begründung bei $c = 0{\cdot}5$ abgebrochen, wo er eine Flächendichte von $2{\cdot}79 \; 10^{14}$ errechnet, obwohl seine Messungen bis $c = 1{\cdot}71$ reichen. Führt man die Rechnung bis zu höheren Konzentrationen aus, so erhält man wieder abnehmende η-Werte. Die Harkinsschen Schlüsse beruhen somit auf einer Willkür bei der Auswertung seiner Messungen.

Ein anschauliches Bild der Traubeschen Regel erhält man, wenn man mit Freundlich den Logarithmus der relativen (oder auch absoluten) Grenzflächenspannungserniedrigung gegen den Logarithmus der Konzentration der wäßrigen Lösung aufträgt[2]). Für nicht zu große Oberflächendichten wird nämlich in der Szyszkowskischen Gleichung $c/A \ll 1$ daher $\ln(c/A + 1) \approx c/A$ und

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{B}{A} \cdot c = k \cdot c;$$

daher $$\log \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \log c + \log k.$$

Wenn die Verteilungskonstante $k = B/A$ nach der Traubeschen Regel in einer geometrischen Reihe zunimmt, erhält man in obiger Darstellung (Fig. 2) parallele, äquidistante Geraden. Wie man sieht, ist in der Tat diese Forderung annähernd erfüllt. In Wahrheit sind die Kurven allerdings keine Geraden, weil die obige Vereinfachung bereits nicht streng zulässig ist. Die Abweichung ist aber für das Folgende belanglos.

Aus diesen Kurven lassen sich nämlich noch weitere interessante Folgerungen ziehen. Die für geringe Bedeckung gültige Beziehung $(\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0 = k \cdot c$ kann wegen $\sigma_0 - \sigma = \pi = \eta \cdot RT$ in der Form

$$\eta = RT \cdot \sigma_0 \cdot k \cdot c = k' \cdot c$$

---

1) Harkins und King, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 970. 2) Freundlich, Kapillarchemie. S. 83.

geschrieben werden. Sie entspricht also dem einfachen Verteilungssatz, dessen Gültigkeit zur Voraussetzung hat, daß der Molekularzustand in den beiden Phasen identisch ist. Bei einer n-fachen Assoziation zu n-fach-Molekülen in der Grenzfläche wäre dagegen $\eta = k'' \cdot c^n$ anzusetzen oder log π bzw. $\log (\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0 = n \cdot \log c +$ Konst.

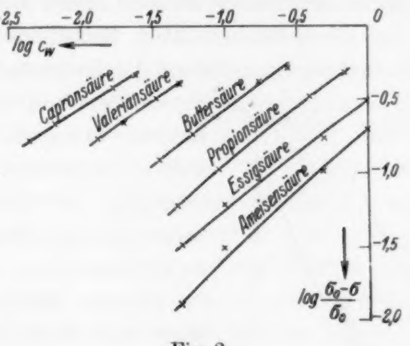


Fig. 2.

Die experimentell gefundene Neigung der log π/log c-Kurven ($d \log \pi / d \log c = 1$, $\alpha = 45°$) bedeutet also, daß der Molekularzustand in der Grenzschicht der gleiche ist wie in der Volumphase. Da aus

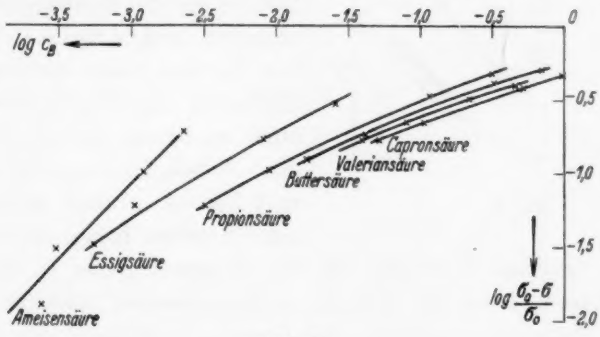


Fig. 3.

zahlreichen Messungen hervorgeht, daß die Fettsäuren bei verschiedensten Konzentrationen in Wasser monomolekular gelöst sind, so sind sie es also auch in der Grenzfläche.

In Fig. 3 ist der Logarithmus der relativen Grenzflächenspannungserniedrigung gegen den Logarithmus der Konzentration der Benzollösung aufgetragen. Wie man sieht, gilt hier für die ersten Glieder der Fettsäurereihe die TRAUBEsche Regel nicht. In Hinsicht

auf den Molekularzustand in der Grenzfläche ergibt sich zunächst für die Ameisensäure, daß er gegenüber dem im Lösungsinnern keine Änderung erfährt, da wiederum tg $\alpha = 1$ ist. Hiernach liegt die Ameisensäure auch im Benzol in Form von einfachen Molekülen vor. Dagegen sieht man, daß von der Propionsäure aufwärts tg $\alpha = {}^1/_2$ ist. Die Molekulargröße dieser Säuren ist also in der Benzolphase doppelt so groß wie in der Grenzfläche. Eine Mittelstellung zwischen der Ameisensäure und den übrigen nimmt die Essigsäure ein. Das dürfte darauf beruhen, daß die Essigsäure in den vorliegenden geringen Benzolkonzentrationen nur teilweise assoziiert ist und in nicht unbeträchtlicher Menge einfache Moleküle bildet[1]).

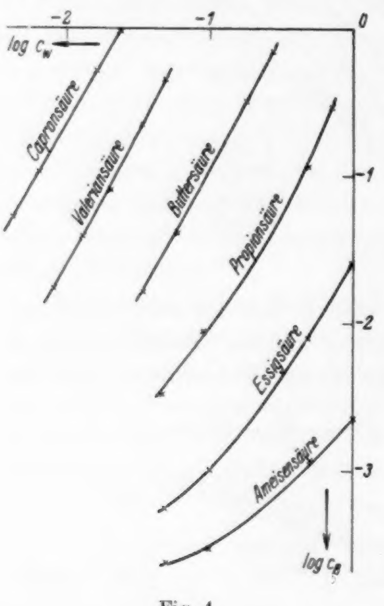


Fig. 4.

Für die hier gefundenen Ergebnisse hat man eine Kontrolle in den Messungen der Verteilungskoeffizienten.

In Fig. 4 sind die Logarithmen der Konzentrationen der wäßrigen Lösung und der Benzollösung gegeneinander aufgetragen. Abgesehen von der aus ihnen hervorgehenden Gültigkeit der Traubeschen Regel auch in bezug auf die Verteilung der Fettsäuren zwischen Wasser und Benzol, worauf bereits Frumkin[2]) hinwies, lassen sich aus diesen Kurven dieselben Schlüsse auf die Molekulargröße in den beiden Volumphasen ziehen wie aus den vorhergehenden, nämlich: Bei den höheren Fettsäuren verlaufen die Kurven im Winkel von 30° gegen die Abszisse zum Beweis dafür, daß die Molekulargröße im Benzol die doppelte ist wie im Wasser. Bei Essigsäure ist dies bei höheren Konzentrationen auch angenähert der Fall, bei den kleinen Konzentrationen aber geht die Neigung auf 45° hin, was durch die Dissoziation in der Benzollösung zu verstehen ist. Bei der Ameisensäure ist in dem größten Teil des vorliegenden Konzentrationsgebietes die Neigung 45°;

[1]) Nernst, W., Z. physik. Chem. 8 (1891) 110. [2]) Frumkin, Z. physik. Chem. **116** (1925) 501.

d. h. die Ameisensäure ist vorwiegend monomolekular im Benzol ebenso wie im Wasser. Bei den tiefsten Konzentrationen der Ameisensäure tritt eine eigenartige Abweichung ein, die ebenfalls bei der Essigsäure angedeutet ist und die einen Anstieg des Verteilungskoeffizienten bei ganz kleinen Konzentrationen zugunsten des Benzols bedeutet. Da in diesem Bereich die Benzolphase nur sehr wenig von den genannten Säuren enthält ($c = 10^{-4}\,n$), lag die Vermutung nahe, daß das Benzol durch Spuren von Pyridin oder anderen Basen verunreinigt sein könnte, die die Säuren binden. Aus diesem Grunde wurden die Verteilungsmessungen wiederholt, nachdem das Benzol mehrfach mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter geschüttelt und darauf die Salzsäure durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder entfernt worden war. Das auf diese Weise vorbehandelte Benzol, aus dem etwaige Spuren der genannten Verunreinigungen entfernt sein müßten, wurde zu den neuen Messungen verwendet. Es ergab sich aber die gleiche Kurvenform wie bei den ersten Versuchen. Die beobachtete Erscheinung ließ sich also nicht in einfacher Weise aufklären. Da sie mit dem eigentlichen Ziel der Arbeit nichts zu tun hat, so wurde ihre Aufklärung für eine andere Gelegenheit vorbehalten.

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung.

Die Auerforschungsstiftung hat beschlossen, für das Jahr 1937 untenstehende acht Preisausschreiben öffentlich bekanntzugeben.

Es sind folgende Preise ausgesetzt worden:

für die Lösung der Aufgabe Nr. 1 **2500.— RM.**
für die Lösung der Aufgaben Nr. 2 bis 8 je **1000.— RM.**

Die Arbeiten, die noch nicht veröffentlicht sein dürfen, sind unter einem Kennwort einzureichen. Es ist ihnen in einem geschlossenen Briefumschlag, der außen das gleiche Kennwort trägt, Name und Anschrift des Verfassers beizufügen. Satzungsgemäß können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der acht genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie dem Stiftungszweck entsprechen. Danach sollen die Arbeiten lebensnahe Wissenschaft sein und sich mit dem Gebiet der seltenen Erden und solchen, die damit in einem sachlichen Zusammenhang stehen, befassen.

Die Einreichung soll bis zum

30. September 1937

erfolgen. Das Ergebnis wird im Laufe des Jahres 1937 öffentlich bekanntgegeben.

Alle Einsendungen und Zuschriften sind zu richten an das

Sekretariat der Auerforschungsstiftung
Berlin O 17, Rotherstraße 16 bis 19,

welches auch alle weiteren Auskünfte über Einzelheiten gibt.

1. Entwicklung eines Hochleistungs-Gas-Straßengeleuchtes.
2. Entwicklung eines Gaszünders.
3. Angabe einer wissenschaftlich und technisch brauchbaren Methode zur Darstellung der Metalle aus der Reihe der dreiwertigen seltenen Erden.
4. Verwendung von seltenen Erden als Katalysator.
5. Angabe physikalischer Konstanten von reinen Metallen aus der Gruppe der dreiwertigen seltenen Erden.
6. Beiträge zur möglichst einfachen Darstellung von reinem Ferro-Thor, Nickel-Thor und Cupro-Thor.
7. Worauf beruht die Trübungswirkung von Zirkonoxyd und Ceroxyd, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind, auf Emails, und wie wird diese Wirkung durch die Zusammensetzung dieser Emails beeinflußt?
8. Die spezifische Wirkung der seltenen Erden auf das Blutbild und das Gefäßsystem.

Bücherschau.

Klemm, W., Magnetochemie. Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Bd. I. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. XVI, 262 S. 99 Figuren im Text. Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

„Darzulegen, welche Möglichkeiten sich aus magnetischen Untersuchungen für die Lösung chemischer Probleme ergeben und welche Ergebnisse auf diesem Forschungsgebiete schon erzielt worden sind", das ist (nach dem Vorwort) die Aufgabe dieses Buches. Es ist von einem Chemiker — allerdings einem, der auch vielen Physikern durch seine Arbeiten bekannt ist — für Chemiker geschrieben, und zwar als Einführung in das Gebiet. So nimmt der Teil, der die Ergebnisse der Magnetochemie bringt, weniger als die Hälfte des Bändchens ein. Ein erster Teil über die allgemeinen physikalischen Grundlagen bringt eine elementare Darstellung der Grundgesetze des Magnetismus, saubere und für den praktischen Zweck geeignete Definitionen der Begriffe und das Grundsätzliche und Allgemeine über das Verhalten der Stoffe im Magnetfeld, daran anschließend die Methoden der Messungen. Ein zweiter Teil bringt die Ergebnisse der Theorie des Atombaues, soweit sie für das magnetische Verhalten der Stoffe wesentlich sind. Die Quantentheorie wird in ihrer korrespondenzmäßigen Form ausführlicher (für den vorliegenden Zweck mit Recht) geschildert, von der Quantenmechanik wird gezeigt, wie sie die korrespondenzmäßige Darstellung ergänzt. Einfache Beispiele machen gerade auch diese Teile leicht verständlich. Die Theorie wird angewandt auf das magnetische Verhalten der Atome, der Molekeln (kurz), Lösungen und festen Körper. Der dritte Teil bringt endlich die Anwendung auf chemische Probleme, im besonderen durch die Aufklärung von Konstitutionen. In der organischen Chemie können Verbindungen auf Grund der Beiträge ihrer Bestandteile zum Diamagnetismus erforscht, besonders aber Radikale an ihrem Paramagnetismus erkannt werden. In der anorganischen Chemie hat die Untersuchung des Paramagnetismus Einblicke gewährt in den Aufbau der Komplexverbindungen. Bei den Metallen liegen die Verhältnisse viel verwickelter, doch ist da von der Zukunft wohl noch manches zu erwarten.

Besonders ansprechend ist der Band durch die Vereinigung von einfacher, leicht verständlicher Sprache, didaktisch geschicktem Aufbau mit klarer, sauberer Darstellung. *F. Hund.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoff. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 1038 S. 112 Abb. im Text. Geh. 166.50 RM.

Bei der Behandlung des Stoffes hat offenbar die Idee vorgeschwebt, das Element möglichst vollkommen seiner Bedeutung im täglichen Leben entsprechend zu besprechen. Es ist deshalb ein besonderes Gewicht auf die landwirtschaftliche, sowie die technische Seite der HNO_3- und NH_3-Herstellung mit guten schematischen Figuren gelegt. Auf etwa 50 Seiten wird die N_2-Bindung im Boden und der Atmosphäre erläutert unter Aufzählung der Mikroorganismen mit sehr viel Literaturangaben. Ob damit ein abgeschlossenes Bild gegeben ist, entzieht sich meiner

Beurteilung. Es folgen dann das Element, die Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen. Das Ammonium ist einem besonderen Bande vorbehalten. Bemerkenswert wie bei allen bisherigen Bänden ist die ausführliche Behandlung der physikalischen Konstanten, die eine überraschende Fülle von Kenntnissen zeigen, die zumeist erst in den letzten 10 bis 20 Jahren gewonnen sind. Ein vielleicht erwähnenswerter Punkt, nicht bloß bei diesem Bande, ist, daß bei der Buchstabenbezeichnung eines Elementes mit bekannter Formel einfach das Symbol anstatt der Formel gesetzt wird, z. B.: „Mit *Cl* reagiert *NO* unter Bildung von *NOCl*“, anstatt: „Mit Cl_2“. Da heute die atomaren Elemente durchaus zugänglich sind, könnte man vielleicht durch solche Abkürzungen mitunter einen Augenblick in Zweifel geraten.

v. Wartenberg.

Grützner, A. und Apel, G., Aluminium-Legierungen. (Anhang zu Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium Teil A.) Berlin: Verlag Chemie 1936. 868 S. Geh. 89.— RM.

Wie beim Eisen ist bei dem heutzutage so wichtig gewordenen Aluminium beim „Gmelin“ auch ein Ergänzungsband über die Patentliteratur seiner Legierungen bis Mai 1935 herausgegeben. Bei einer solchen wohl auch den Kenner überraschenden Fülle von Angaben ist von größter Wichtigkeit, eine Anordnung der Legierungsbestandteile zu treffen, die rasch eine bestimmte Legierung mit bis zu neun Komponenten aufzufinden gestattet. Dies ist den Autoren gut gelungen, so daß sich bei häufiger Benutzung die gesuchte Legierung spielend finden läßt. Bei seltener Benutzung muß man allerdings sich erst etwas üben, was erleichtert wäre, wenn das in der Einleitung angeführte Beispiel etwas ausführlicher (unter Angabe der Seitenzahlen) erläutert wäre. Anhangsweise ist noch ein Verzeichnis der zahlreichen Phantasienamen von Legierungen mit Angabe der Zusammensetzung und deutschen Markenbezeichnung gegeben, welches sehr willkommen sein dürfte. Über den Wert eines solchen mühevollen Werkes für die Technik braucht man wohl kein Wort zu verlieren. *v. Wartenberg.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.